

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

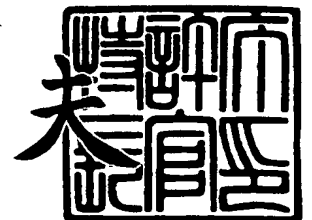
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 0 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 4 0 7 5]

出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 9 9 4
6265

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2601754
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09K 11/06
H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 山田 岳俊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 福田 光弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 北 弘志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 硯里 善幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 植田 則子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 押山 智寛

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

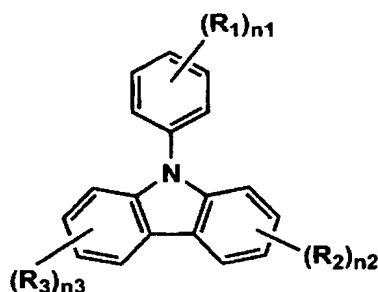
【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置および照明装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (A) で表される化合物およびリン光発光性化合物を同じ層に含み、該リン光発光性化合物のリン光の 0-0 バンドが 480 nm 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

一般式(A)



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ、置換、未置換のアルキル基、置換、未置換のシクロアルキル基を表す。 n_1 は0～5の整数を表し、 n_2 および n_3 は0～4の整数を表す。〕

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

【請求項 3】 前記一般式 (A) で表される化合物およびリン光発光性化合物を同じ層に含み、リン光発光性化合物のリン光の 0-0 バンドが 480 nm 以下であって、かつ発光が実質白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

【請求項 5】 請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする照明装置。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の照明装置と、表示手段としての液晶素子と

を具備することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ということもある）、表示装置および照明装置に関し、詳しくは高い発光輝度および優れた発光効率を有するとともに、耐久性に優れ、とくに初期における劣化の少ない有機エレクトロルミネッセンス素子、およびそれを有する表示装置もしくは照明装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【0003】

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子および正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・リン光）を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0004】

今後の実用化に向けた有機エレクトロルミネッセンス素子の開発としては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子が望まれており、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリスチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーピングし、発光輝度の向上、

素子の長寿命化を達成する技術（例えば、特許文献1参照。）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーピングした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献2参照。）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーピングした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献3参照。）等が知られている。

【0005】

上記文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いており、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率 (η_{ext}) の限界は5%とされている。

【0006】

ところが、プリンストン大より、励起三重項からのリン光発光を用いる有機エレクトロルミネッセンス素子の報告（例えば、非特許文献1参照。）がされて以来、室温でリン光を示す材料の研究が活発になってきている（例えば、非特許文献2および特許文献4参照。）。

【0007】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

【0008】

例えば、多くの化合物がイリジウム錯体系など重金属錯体を中心に合成検討されている（例えば、非特許文献3参照。）。

【0009】

又、ドーパントとして、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウムを用いた検討がされている（例えば、非特許文献2参照。）。

【0010】

その他、ドーパントとして $L_2Ir(acac)$ （ここでLは2座の配位子、 $acac$ はアセチルアセトンを表す）、例えば $(ppy)_2Ir(acac)$ （

例えば、非特許文献4参照。)を、又、ドーパントとして、トリス(2-(p-トリル)ピリジン)イリジウム($\text{Ir}(\text{ptpy})_3$)、トリス(ベンゾ[h]キノリン)イリジウム($\text{Ir}(\text{bzq})_3$)、 $\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{ClP}(\text{Bu})_3$ 等を用いた検討(例えば、非特許文献5参照。)が行われている。

【0011】

又、高い発光効率を得るために、ホール輸送性の化合物をリン光性化合物のホストとして用いるものもある(例えば、非特許文献6参照。)

【0012】

また、各種電子輸送性材料をリン光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーブして用いている(例えば、非特許文献4参照)。さらに、ホールブロック層の導入により高い発光効率を得ている(例えば、非特許文献5参照。)

【0013】

しかし、緑色発光については理論限界である20%近くの外部取り出し効率が達成されているものの、高輝度発光時における効率の大幅な低下という問題があり、またその他の発光色については未だ十分な効率が得られておらず改良が必要であり、例えば高効率な青色発光を実現する有機エレクトロルミネッセンス素子の検討の例として、特許文献5を挙げることができる。加えて今後の実用化に向けた有機エレクトロルミネッセンス素子では、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子の開発が望まれている。

【0014】

また、同時に強く待望されているのは、ディスプレイ用途や照明用途の装置として実用上さしつかえのない素子耐久性すなわち発光寿命を有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。とくに多数の有機エレクトロルミネッセンス素子を配置して表示装置とした場合、連続的に発光した素子と間欠的に発光した素子とでは劣化の程度が異なることとなり、例えばディスプレイ用途においてかなりの時間を静止画の表示に使用した場合には、表示した静止画に応じた特定個所の素子だけが劣化による輝度低下を生じ、別の画像を表示した際にその静止画が輝度の低い、すなわち暗い部分として視認されてしまうという、いわゆる「焼き付

き」の問題が発生する。例えば 2 5 6 階調表示する表示装置の場合、約 0. 4 % の輝度の低下は 1 階調のずれとなって現れることとなり、これは情報化の進展にともなう高精細ディスプレイへの要求を満たすにあたって深刻な問題である。

【0 0 1 5】

この点に関してはこれまでも様々な方向から検討が行われており、たとえば特許文献 6、7、8 には素子の封止という面からの検討が、特許文献 9 には適切なエネルギー準位を有するドーパントの添加によって耐久性を改良する検討が、特許文献 1 0 には素子を構成する基板材料と素子および封止剤によって形成される気密空間内に吸湿剤を封入するという方法がそれぞれ開示されている。またいうまでもなく素子を構成する電荷輸送性材料や発光層に用いられる材料それ自体について、より耐久性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を構成するべく検討が重ねられており、それらについては特許文献 1 1、1 2、1 3、1 4、1 5、1 6 など非常に多くの開示がある。

【0 0 1 6】

これらの検討の多くは素子の耐久性を評価するにあたり、輝度の初期輝度に対する半減寿命を指標として用いている。しかしながら一般に、作製した有機エレクトロルミネッセンス素子を連続発光させた場合その輝度が低下する速度は一定ではなく、とくに連続発光の初期における輝度低下が大きいことが多い。すなわちこうした素子を表示装置もしくは照明装置に用いた場合、使用開始直後に急激に表示品質や照明能力が劣化し、その後は比較的小さな速度で徐々に劣化が進むこととなる。先述した「焼き付き」の問題に関していえば、この現象は表示装置の使用開始直後に表示した画像ほど「焼き付き」を起こしやすいということに対応し、使用を開始した際に静止画を表示し続けた場合や静止画像中心のディスプレイ用途において使用した場合、使用を開始してすぐに「焼き付き」が生じ使用者はそれ以降ずっと焼き付いた表示を目にすることとなる。これは表示装置としての品質を大いに損ねるものであると云わざるをえない。

【0 0 1 7】

こうした使用開始直後における大きな輝度低下を回避して、比較的安定して小さい輝度低下速度を得るための検討として、例えば特許文献 1 7 および 1 8 には

作製した素子の輝度低下速度が安定して小さい値をとるようになるまでエージング処理を施すという方法が開示されている。しかしながらこれらの方法は、輝度低下の速度が大きい作製直後の時間領域をエージング処理という形で製造工程に組み込むものであり、いわば作製した素子をあらかじめある程度まで疲労させておくという方法である。したがって該素子が本来もつべき寿命のいくらかを製造工程において使用してしまうこととなり、該素子の使用寿命はエージング処理の程度に応じて減少してしまうと考えられる。使用初期における大きな輝度低下を起こすことがない素子を作製できればこのような処理を施す必要はなくなるか、あるいは少なくとも低減され、したがって有機エレクトロルミネッセンス素子としての本来もつべき寿命を実用に供することができるようになり、先述した「焼き付き」の問題も解消ないしは少なくとも緩和されると期待できる。

【 0 0 1 8 】**【特許文献 1】**

特許第 3 0 9 3 7 9 6 号明細書

【 0 0 1 9 】**【特許文献 2】**

特開昭 6 3 - 2 6 4 6 9 2 号公報

【 0 0 2 0 】**【特許文献 3】**

特開平 3 - 2 5 5 1 9 0 号公報

【 0 0 2 1 】**【特許文献 4】**

米国特許第 6, 0 9 7, 1 4 7 号明細書

【 0 0 2 2 】**【特許文献 5】**

特開 2 0 0 2 - 1 0 0 4 7 6 号公報

【 0 0 2 3 】**【特許文献 6】**

特開 2 0 0 2 - 3 1 3 5 5 9 号公報

【 0 0 2 4 】

【特許文献 7】

特開平 0 8 - 2 3 6 2 7 1 号公報

【 0 0 2 5 】

【特許文献 8】

特開 2 0 0 2 - 3 6 7 7 7 1 号公報

【 0 0 2 6 】

【特許文献 9】

特開平 0 7 - 0 6 5 9 5 8 号公報

【 0 0 2 7 】

【特許文献 1 0】

特開 2 0 0 2 - 1 9 8 1 7 0 号公報

【 0 0 2 8 】

【特許文献 1 1】

特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 2 7 号公報

【 0 0 2 9 】

【特許文献 1 2】

特開 2 0 0 2 - 3 5 2 9 6 1 号公報

【 0 0 3 0 】

【特許文献 1 3】

特開 2 0 0 2 - 3 5 6 4 6 2 号公報

【 0 0 3 1 】

【特許文献 1 4】

特開 2 0 0 2 - 3 6 3 5 5 0 号公報

【 0 0 3 2 】

【特許文献 1 5】

特開 2 0 0 2 - 8 8 6 0 号公報

【 0 0 3 3 】

【特許文献 1 6】

特開2002-203683号公報

【0034】

【特許文献17】

特開2002-198172号公報

【0035】

【特許文献18】

特開2002-203672号公報

【0036】

【非特許文献1】

M. A. Baldo et al., nature、395巻、15
1-154ページ(1998年)

【0037】

【非特許文献2】

M. A. Baldo et al., nature、403巻、17
号、750-753ページ(2000年)

【0038】

【非特許文献3】

S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc
., 123巻、4304ページ(2001年)

【0039】

【非特許文献4】

M. E. Thompson et al., The 10th Int
ernational Workshop on Inorgani
c and Organic Electroluminescen
ce (EL'00、浜松)

【0040】

【非特許文献5】

Moon-Jae Youn, Tetsuo Tsutsui
et al., The 10th International

Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL' 00、浜松)

【0041】

【非特許文献6】

Ikai et al., The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL' 00、浜松)

【0042】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、したがってその目的は、高い発光輝度および優れた量子効率、さらには高い耐久性を有し、とくに発光初期における輝度低下の小さい有機エレクトロルミネッセンス素子、およびそれを具備してなる表示装置もしくは照明装置を提供することである。

【0043】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは検討を重ねた結果、特定の構造もしくは物性を有する有機エレクトロルミネッセンス材料を組み合わせることで作製した有機エレクトロルミネッセンス素子が上記課題の解決に有効であることを見出すに至り、本発明を完成させた。

【0044】

すなわち本発明の上記課題は、以下の手段によって達成された。

1. 前記一般式(A)で表される化合物およびリン光発光性化合物を同じ層に含み、該リン光発光性化合物のリン光の0-0バンドが480nm以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0045】

2. 前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

【0046】

3. 前記一般式 (A) で表される化合物およびリン光発光性化合物を同じ層に含み、リン光発光性化合物のリン光の 0-0 バンドが 480 nm 以下であって、かつ発光が実質白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0047】

4. 前記 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

【0048】

5. 前記 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする照明装置。

【0049】

6. 前記 5 に記載の照明装置と、表示手段としての液晶素子とを具備することを特徴とする表示装置。

【0050】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

先ず、一般式 (A) で表される化合物について説明する。

【0051】

一般式 (A) において R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基もしくはシクロアルキル基を表す。これらはさらに置換されていてもよく、該置換基の例としてはアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基 (例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基 (例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、アリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロアリール基 (例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、ヘテロ環基 (例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホル基、オキサゾリル基等)、アルコ

キシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカル

ボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。

【0052】

R_1 、 R_2 、 R_3 はその構造の一部に一般式(A)で表される構造もしくはその他のカルバゾール誘導体残基を有していてもよい。したがって一般式(A)で表される化合物は、その分子構造中に複数の一般式(A)で表される構造を有する、一般式(A)で表される化合物のオリゴマーやポリマーであってもよい。

【0053】

n_1 は0~5の整数を表し、 n_2 および n_3 は0~4の整数を表す。 n_1 、 n_2 、 n_3 が2以上であるとき、複数の R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ同じであっても異なってもよく、互いに結合して環構造を形成していてもよい。また R_1 と R_2 もしくは R_3 、 R_2 と R_3 とが互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0054】

また、本発明に係る化合物の分子量は600～2000であることが好ましい。分子量が600～2000であるとT_g（ガラス転移温度）が上昇し、熱安定性が向上し、素子寿命が改善される。より好ましい分子量は800～2000である。

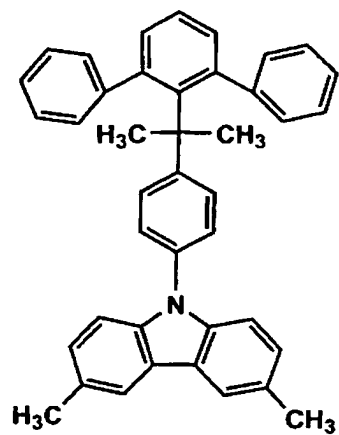
【0055】

以下に本発明に係わる一般式（A）で表される化合物の代表的具体例を挙げますが、これら化合物に限定されるものではない。

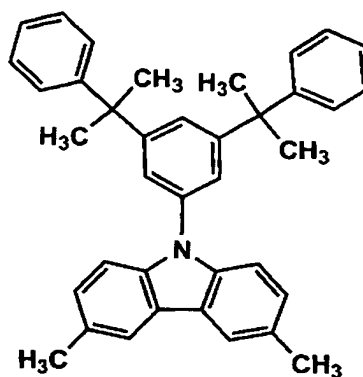
【0056】

【化 2】

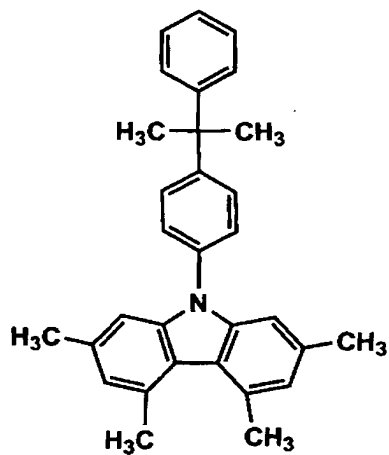
1-1



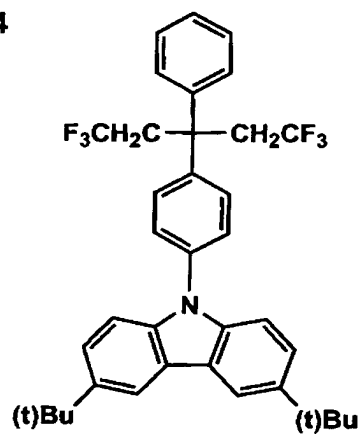
1-2



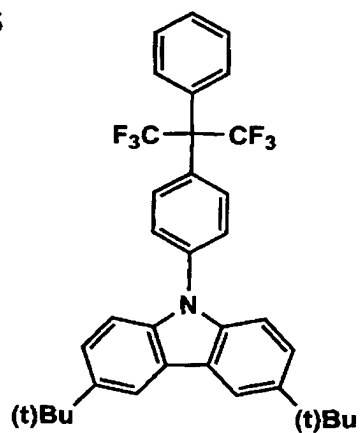
1-3



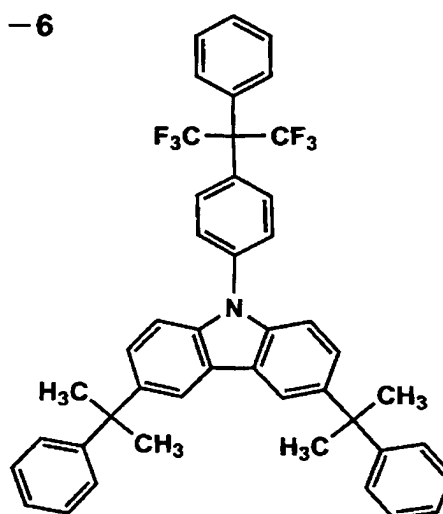
1-4



1-5



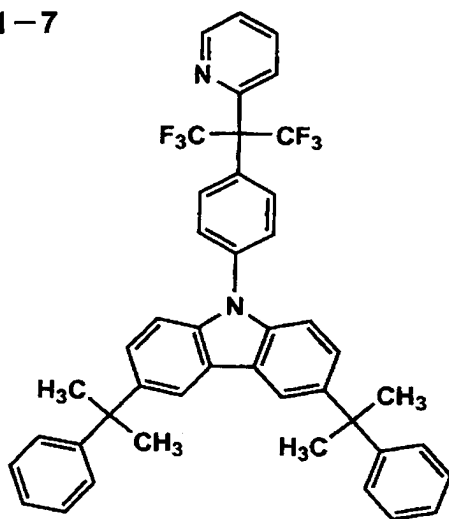
1-6



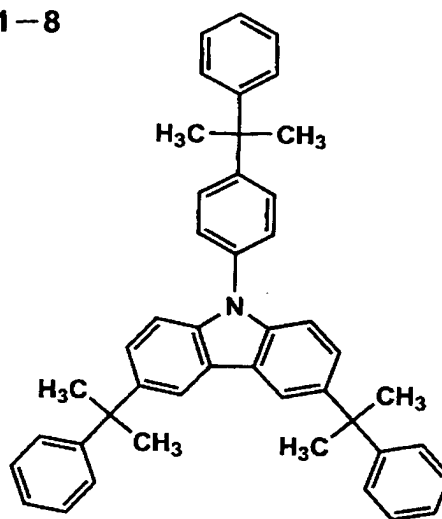
【0057】

【化 3】

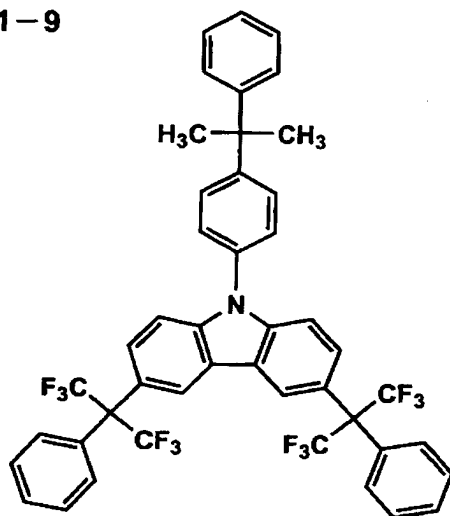
1-7



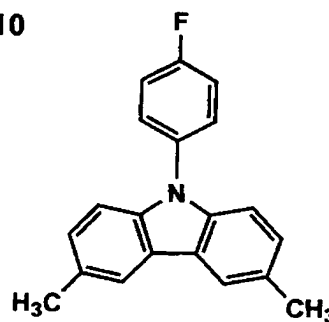
1-8



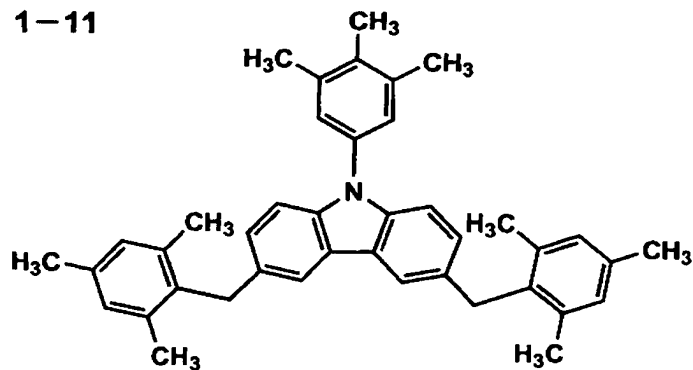
1-9



1-10



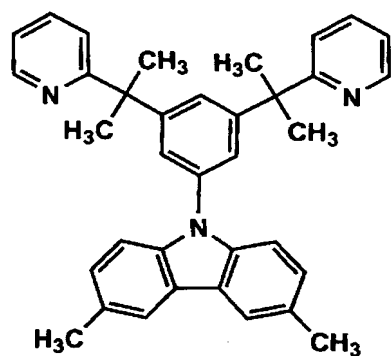
1-11



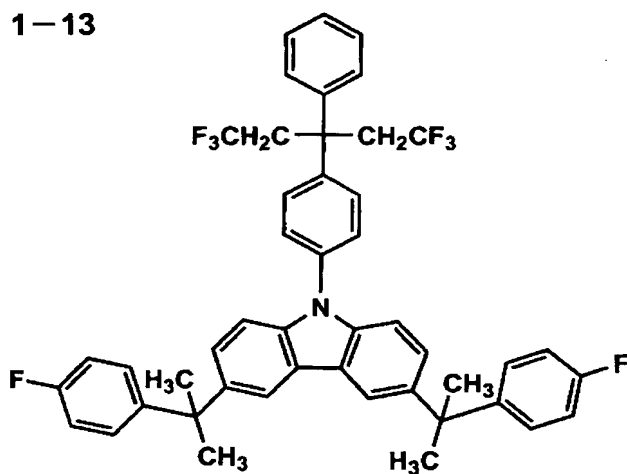
【0058】

【化 4】

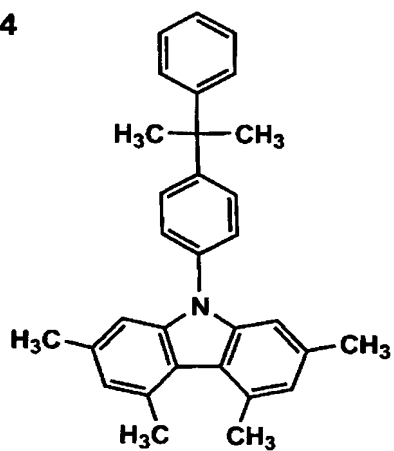
1-12



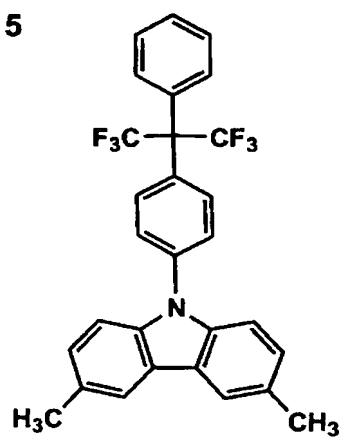
1-13



1-14



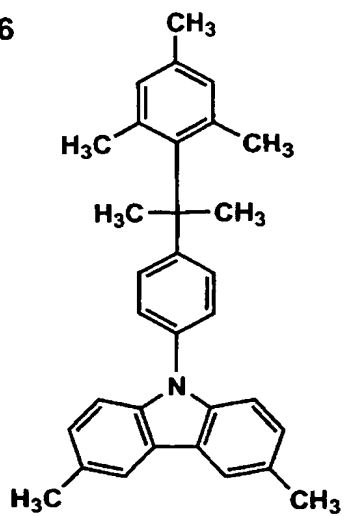
1-15



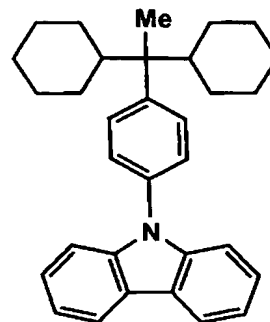
【0059】

【化 5】

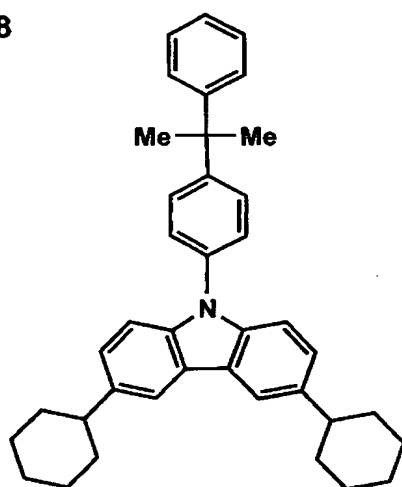
1-16



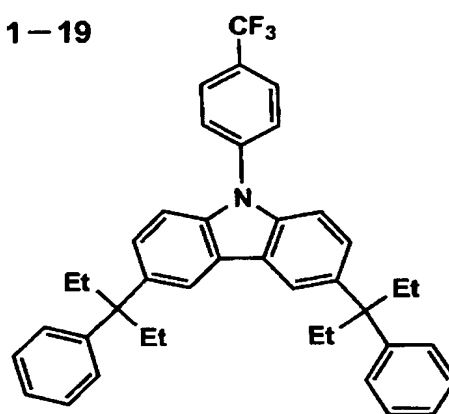
1-17



1-18



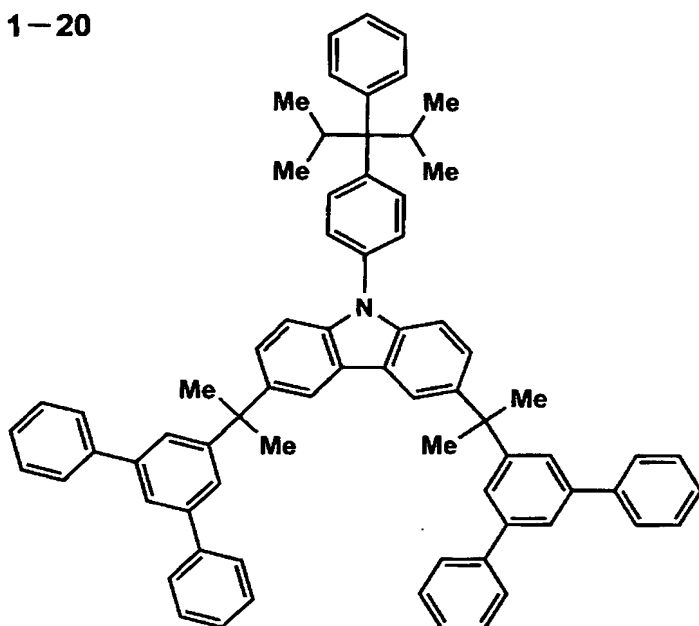
1-19



【0060】

【化 6】

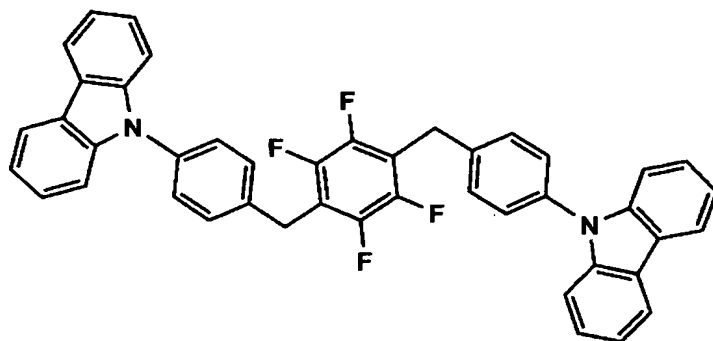
1-20



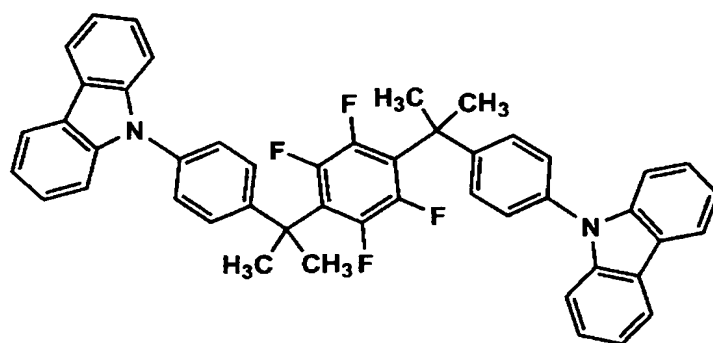
【0061】

【化 7】

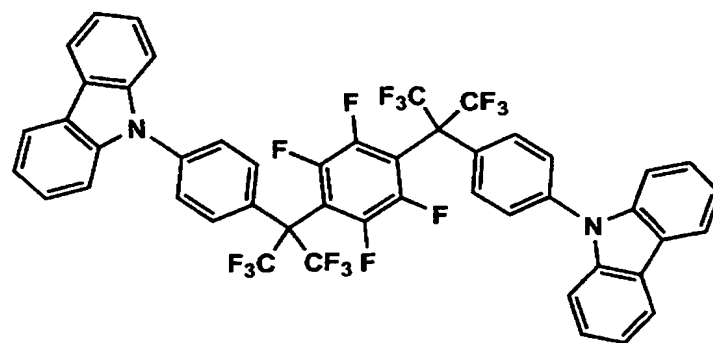
2-1



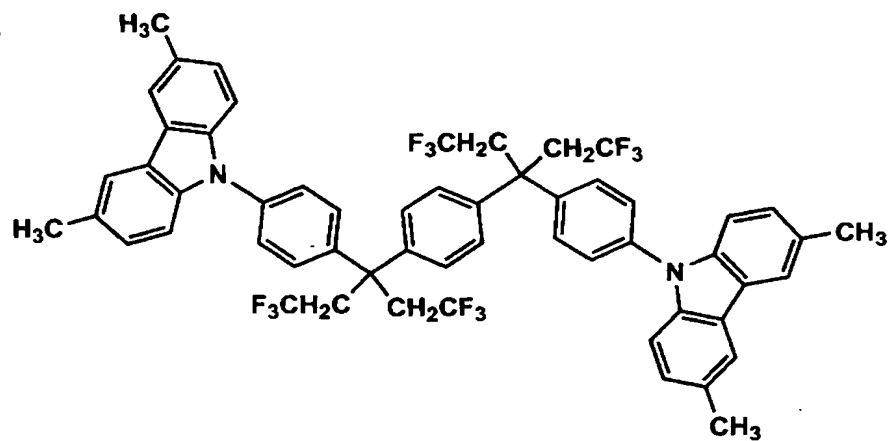
2-2



2-3



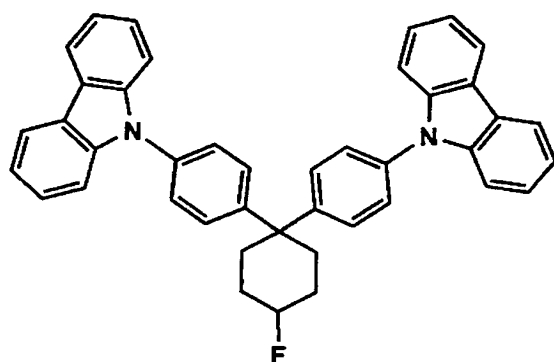
2-4



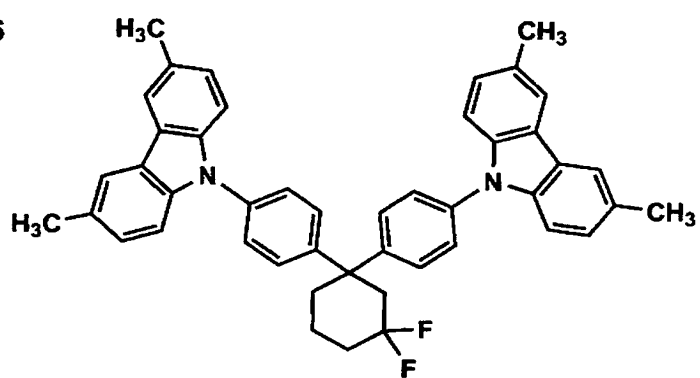
【0062】

【化 8】

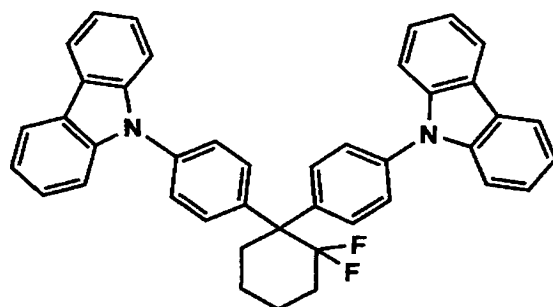
2-5



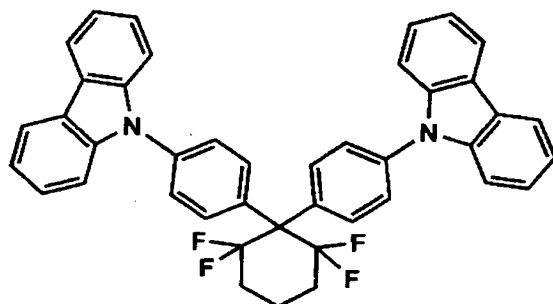
2-6



2-7



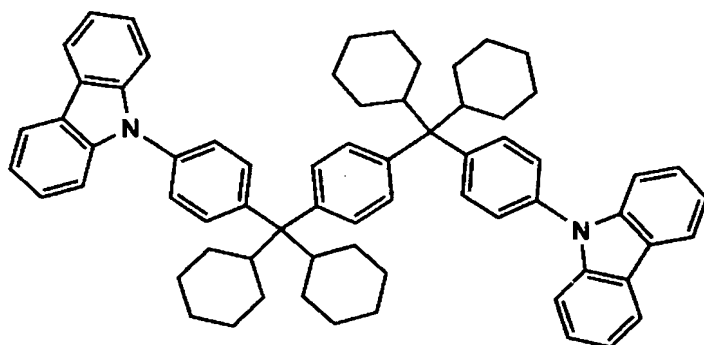
2-8



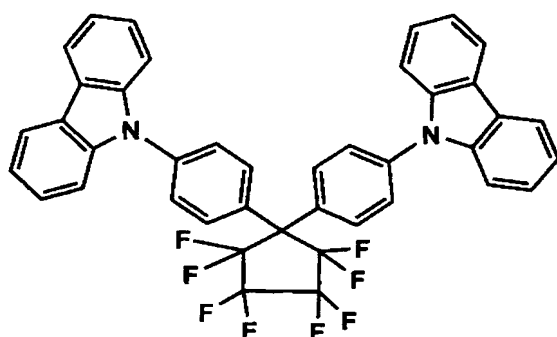
【0063】

【化 9】

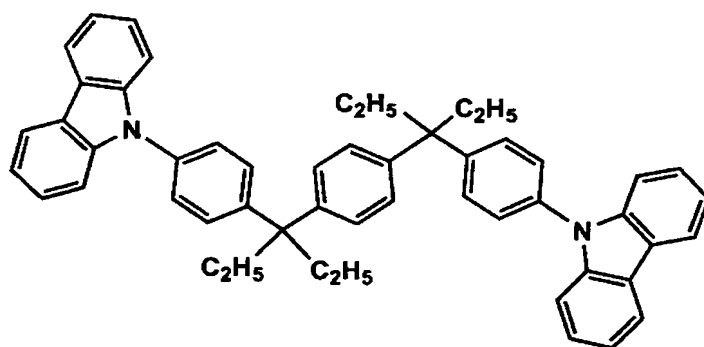
2-9



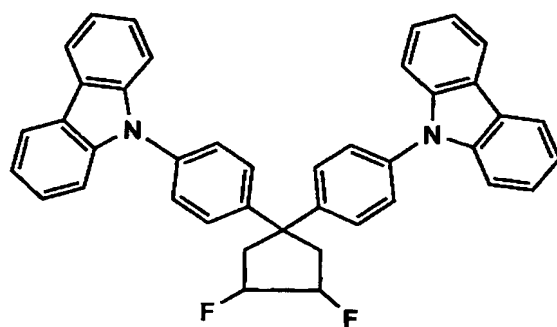
2-10



2-11



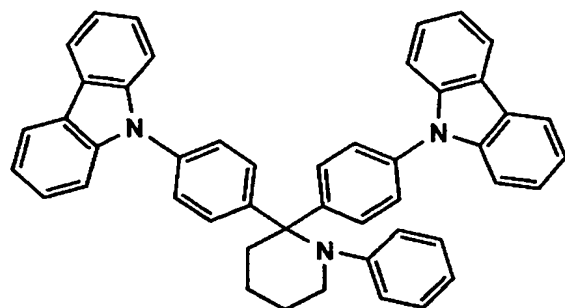
2-12



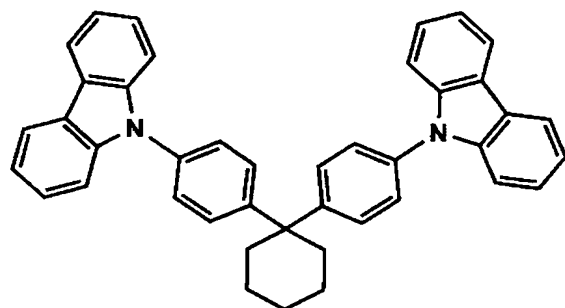
【0064】

【化10】

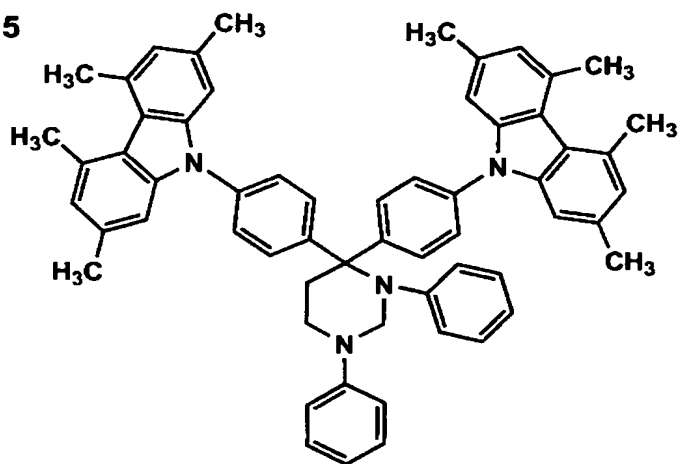
2-13



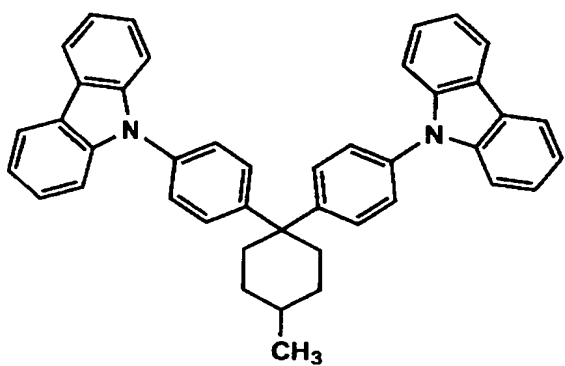
2-14



2-15



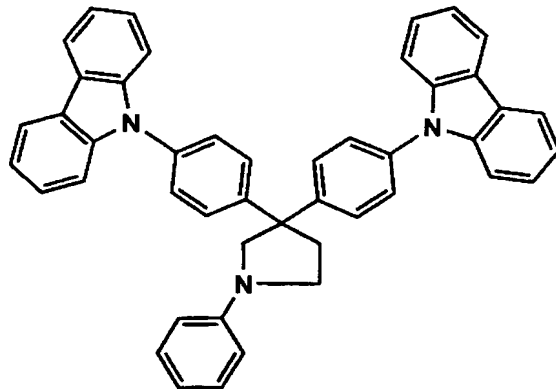
2-16



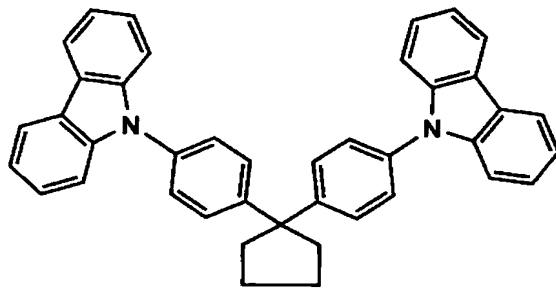
【0065】

【化 11】

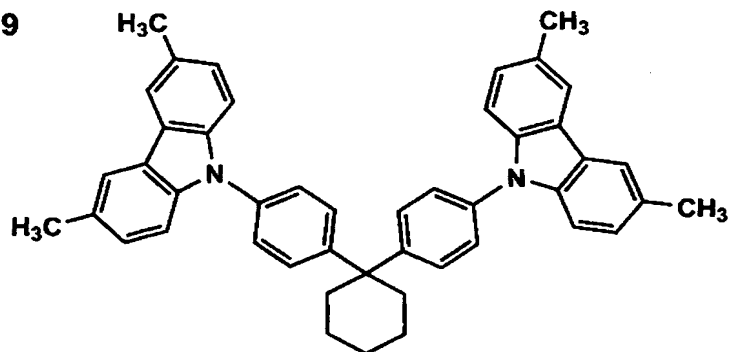
2-17



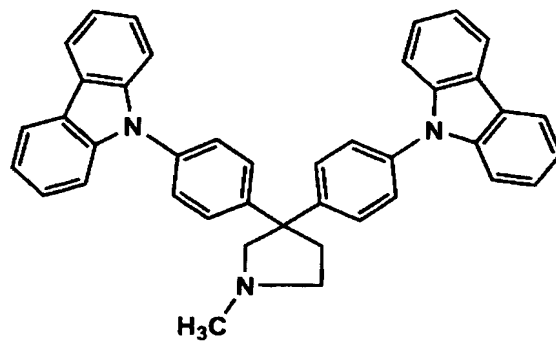
2-18



2-19



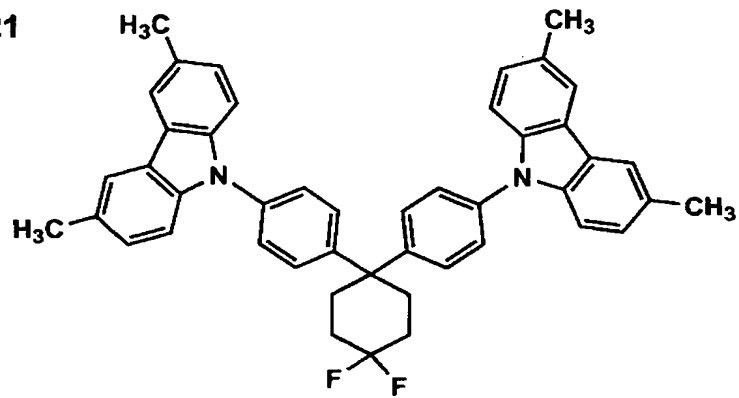
2-20



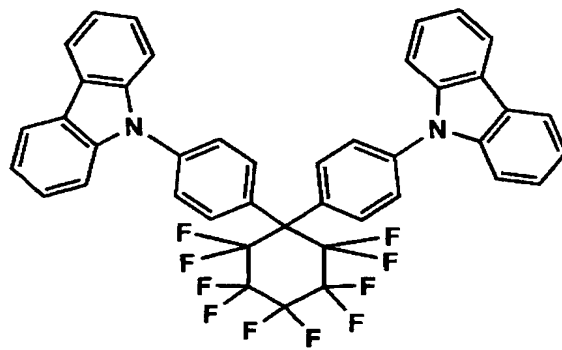
【0066】

【化 12】

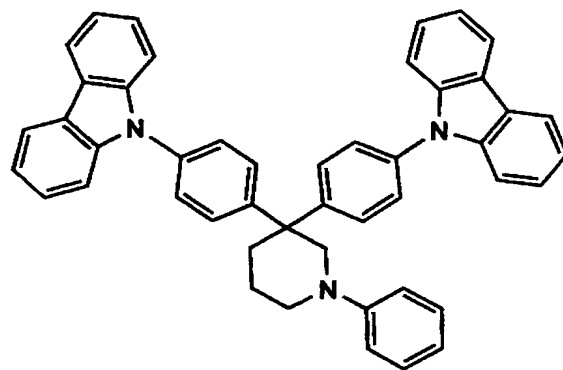
2-21



2-22



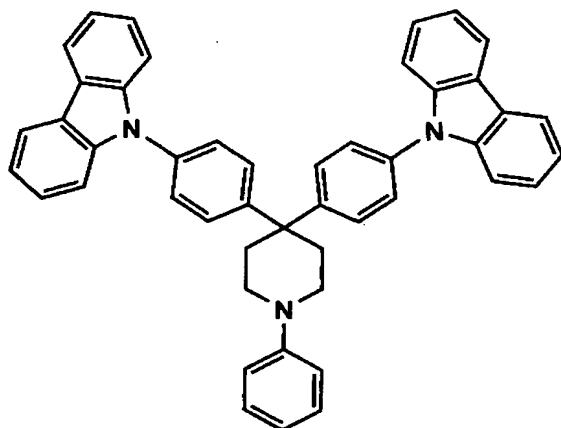
2-23



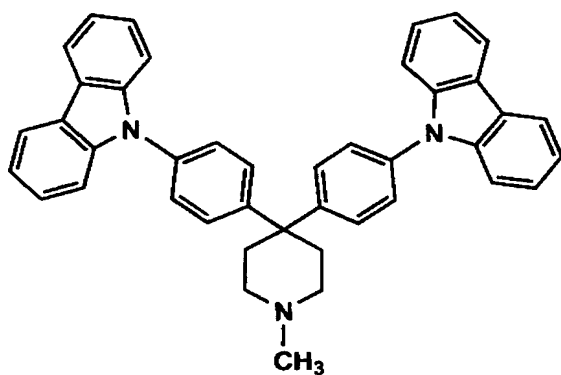
【0067】

【化 13】

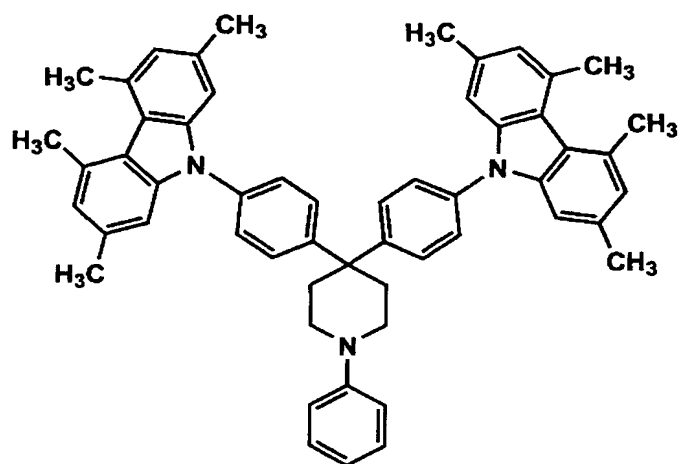
2-24



2-25



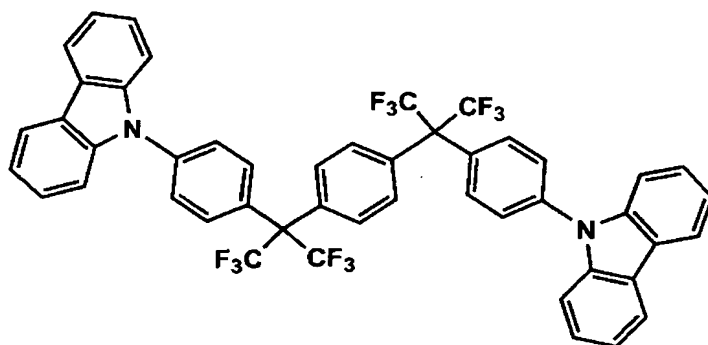
2-26



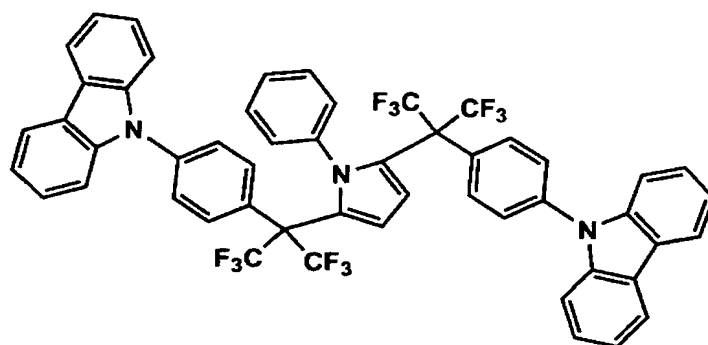
【0068】

【化 14】

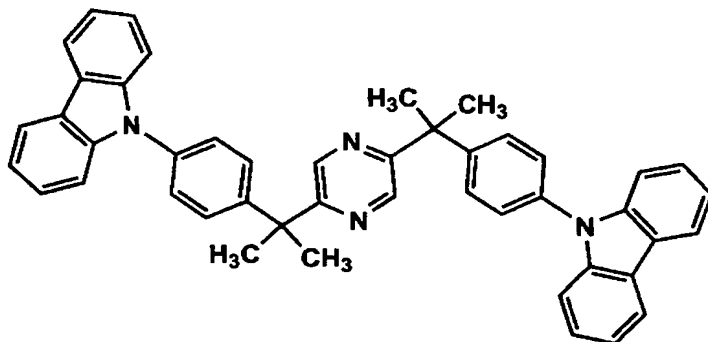
2-27



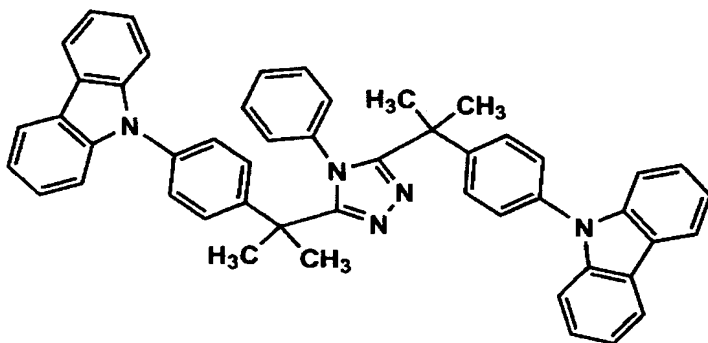
2-28



2-29



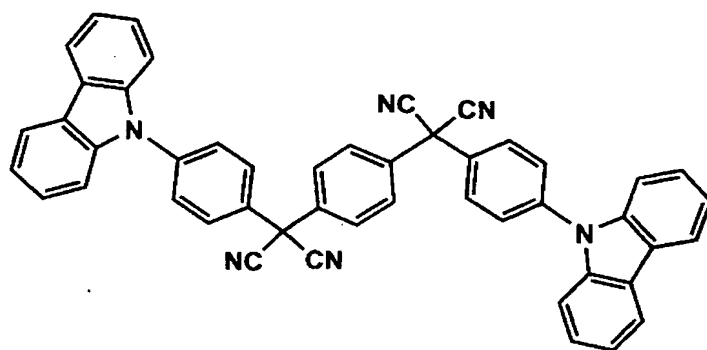
2-30



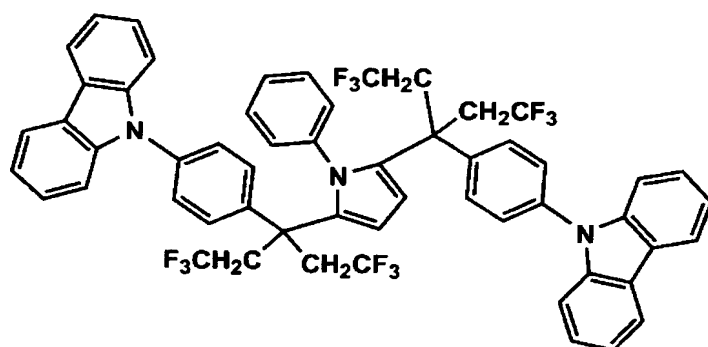
【0069】

【化15】

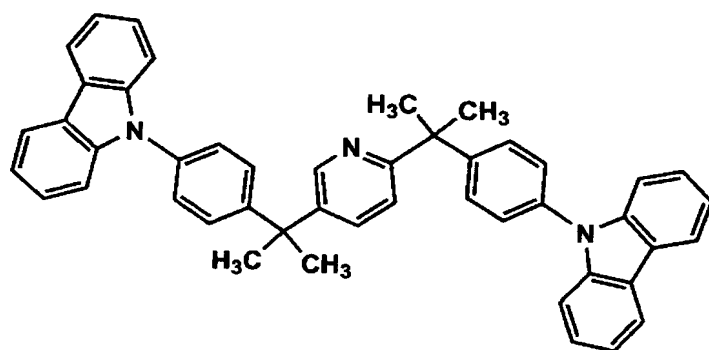
2-31



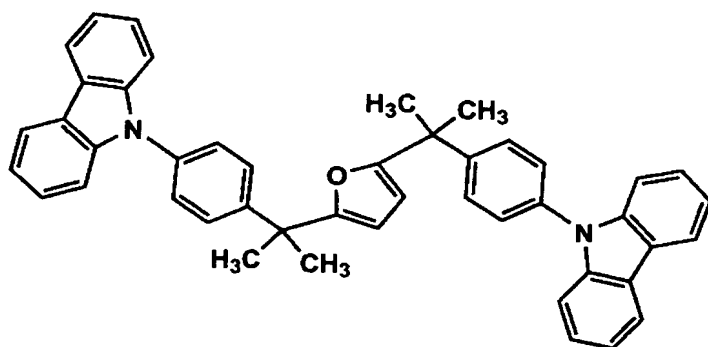
2-32



2-33



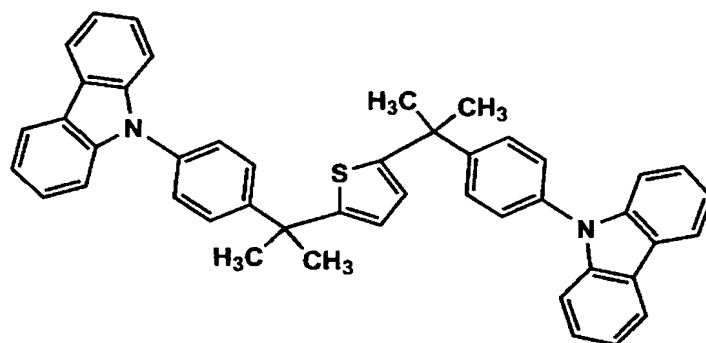
2-34



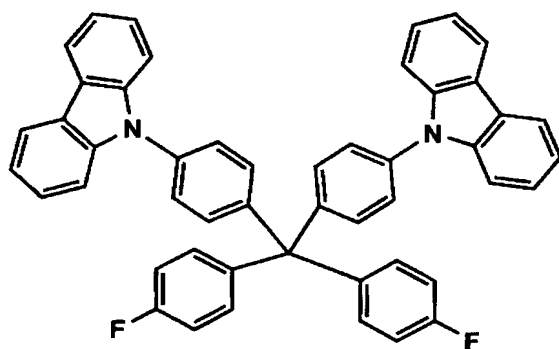
【0070】

【化16】

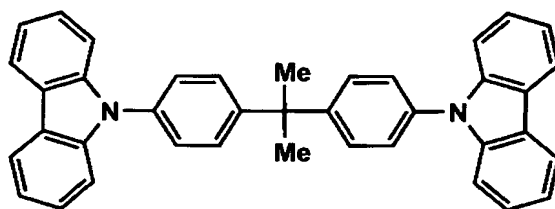
2-35



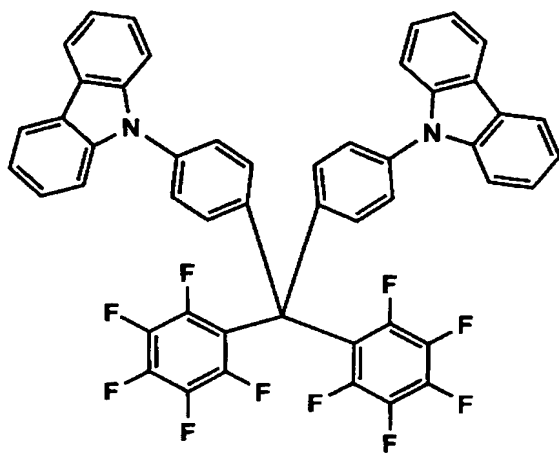
2-36



2-37



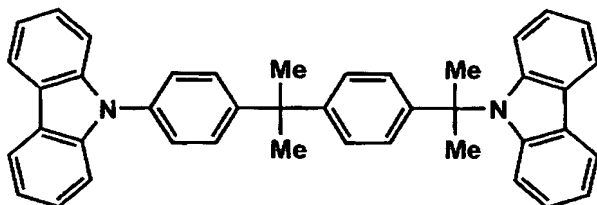
2-38



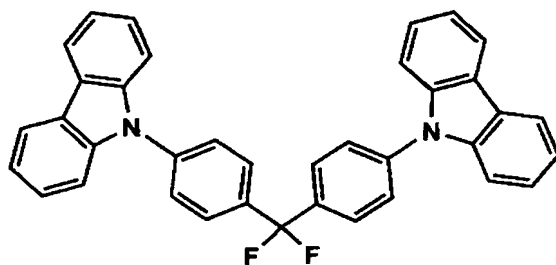
【0071】

【化 17】

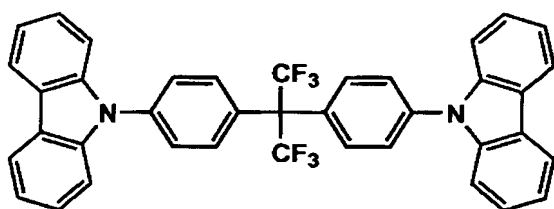
2-39



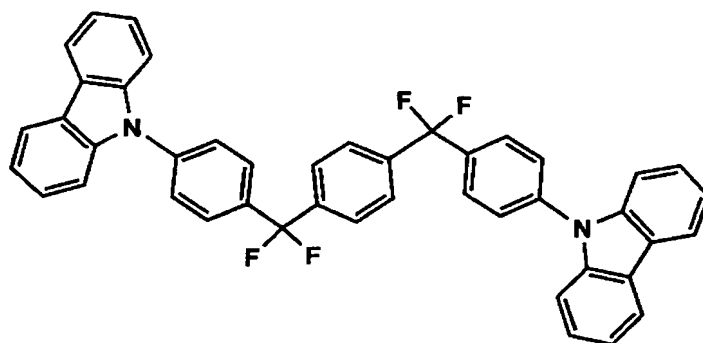
2-40



2-41



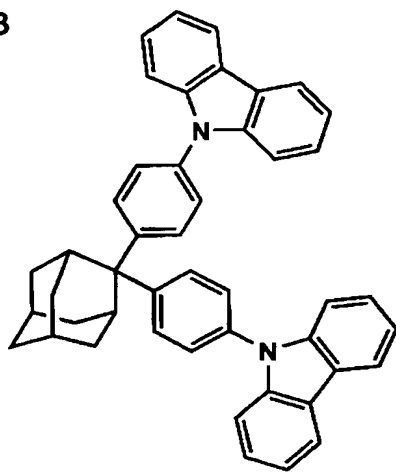
2-42



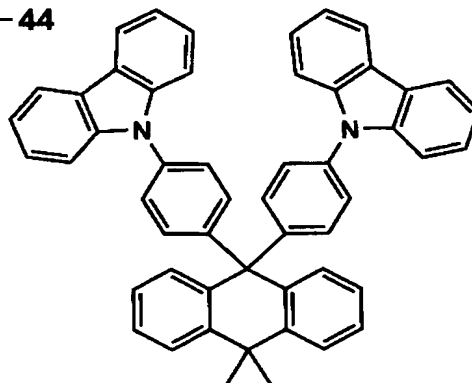
【0072】

【化18】

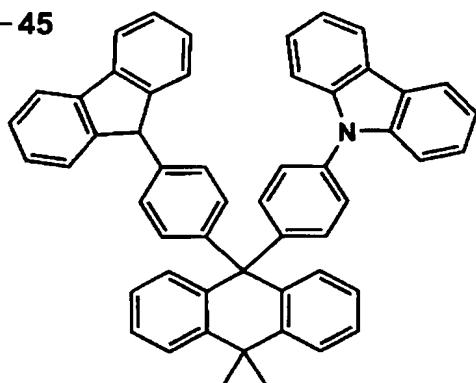
2-43



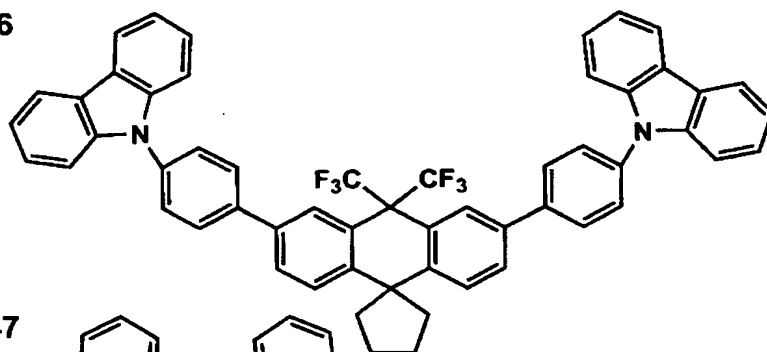
2-44



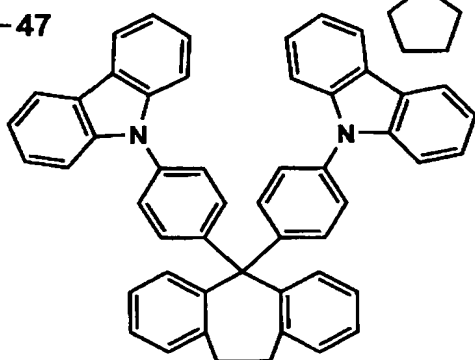
2-45



2-46



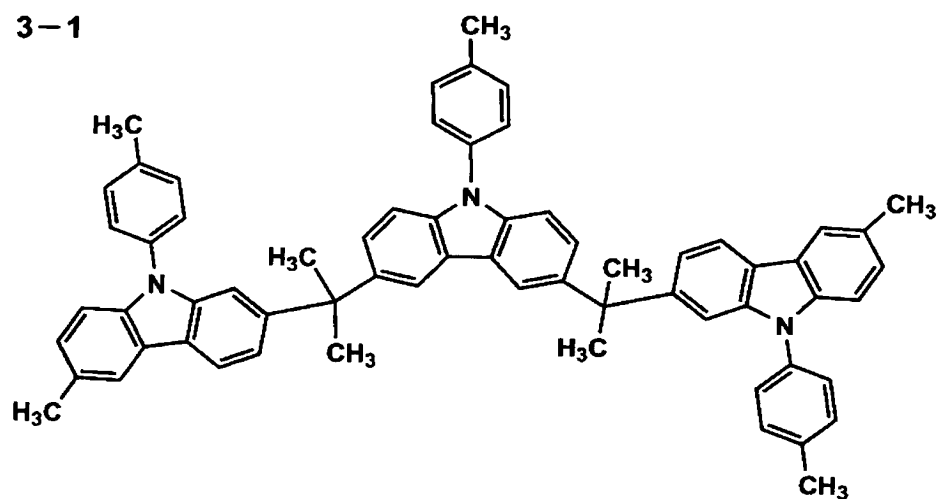
2-47



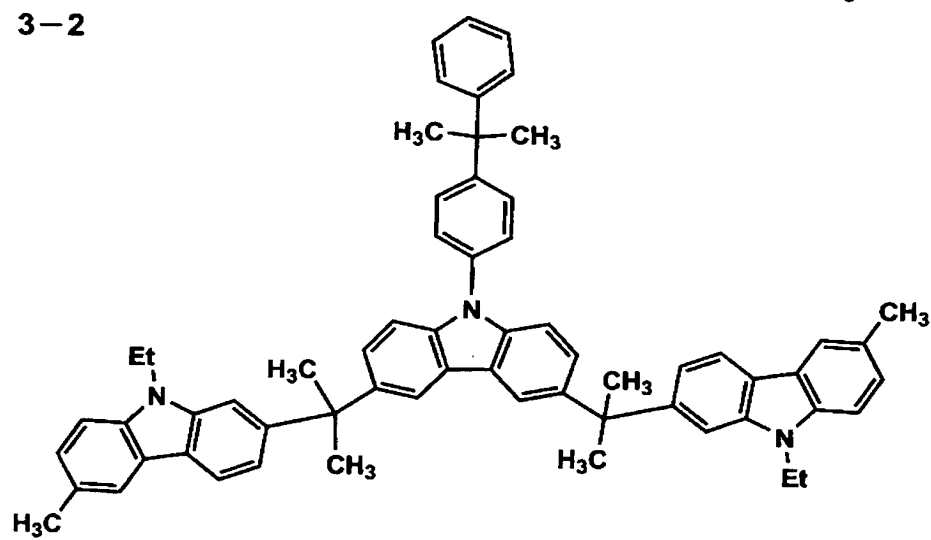
【0073】

【化19】

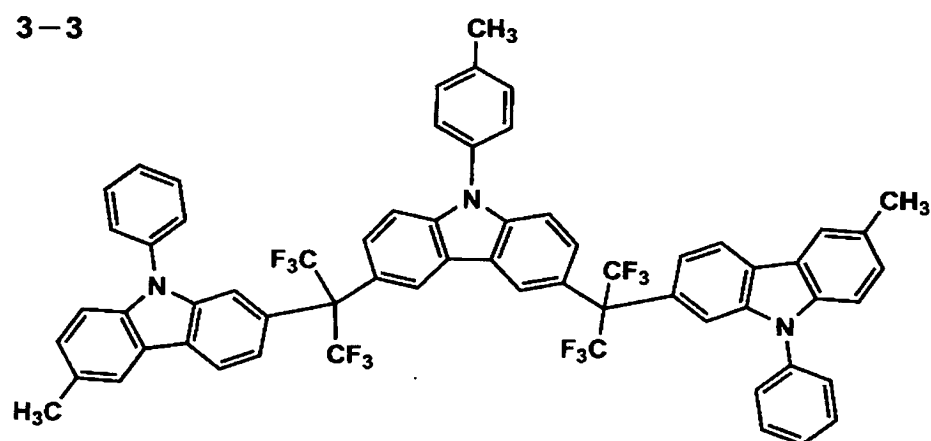
3-1



3-2



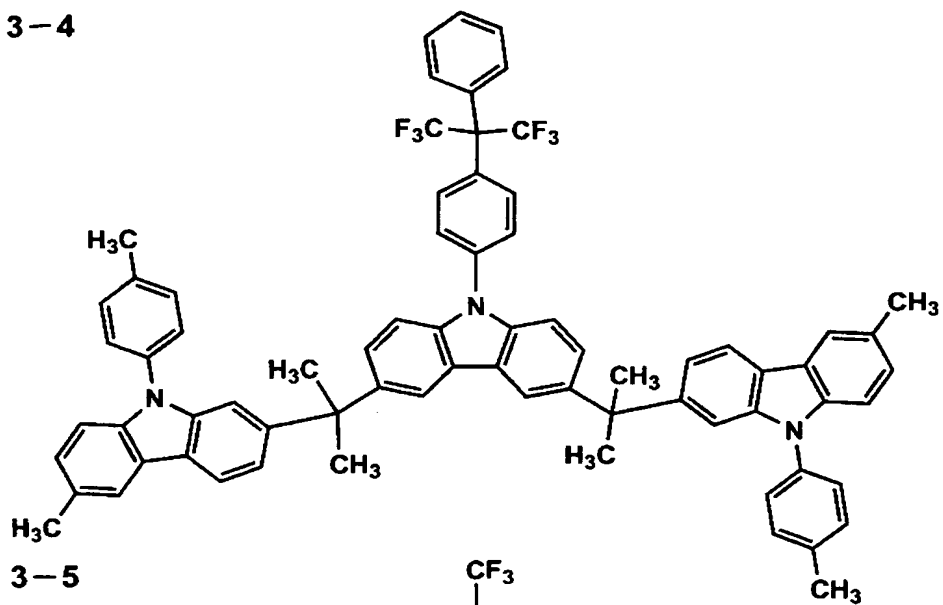
3-3



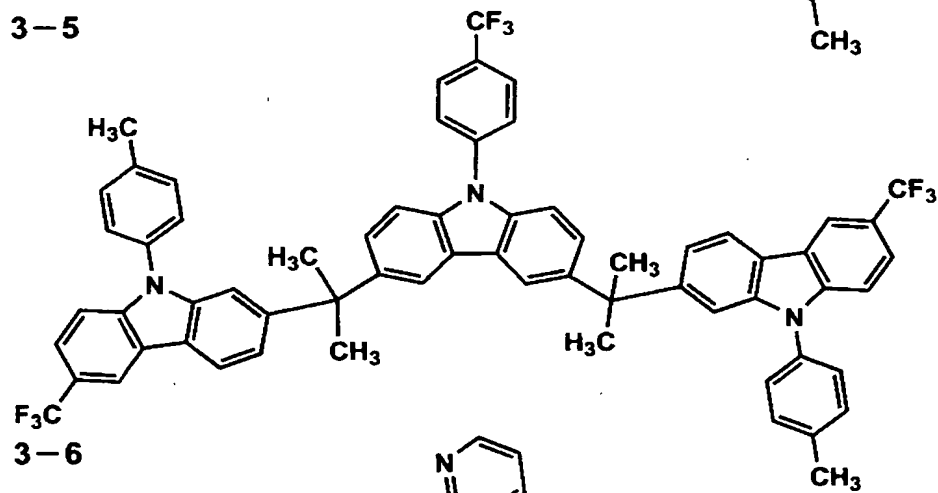
【0074】

【化 20】

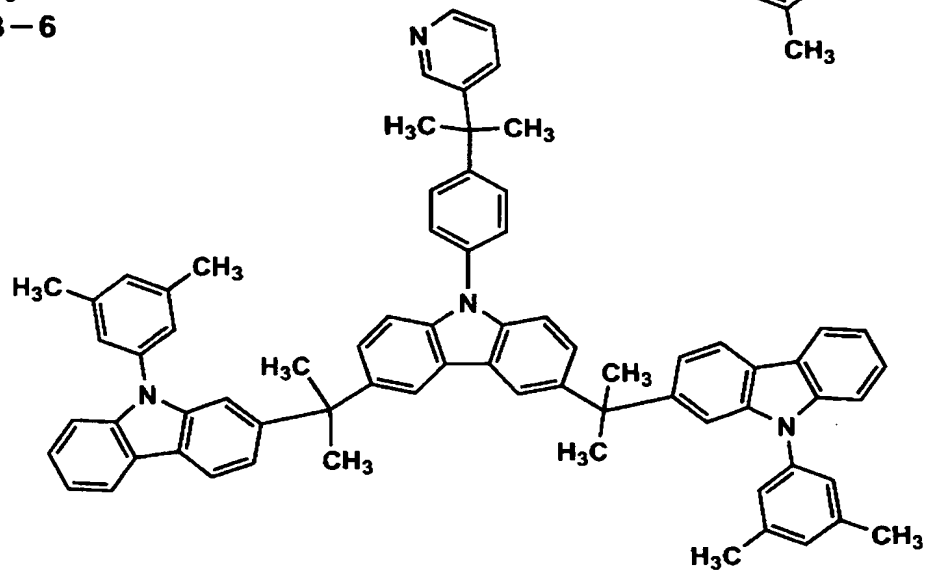
3-4



3-5



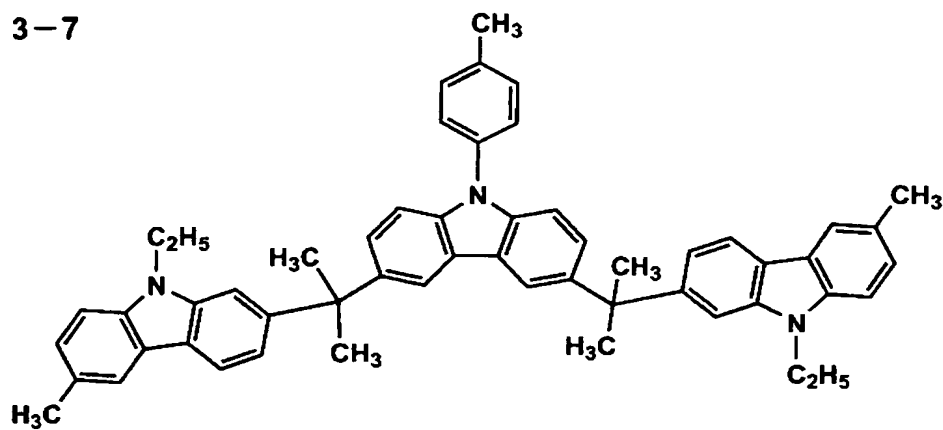
3-6



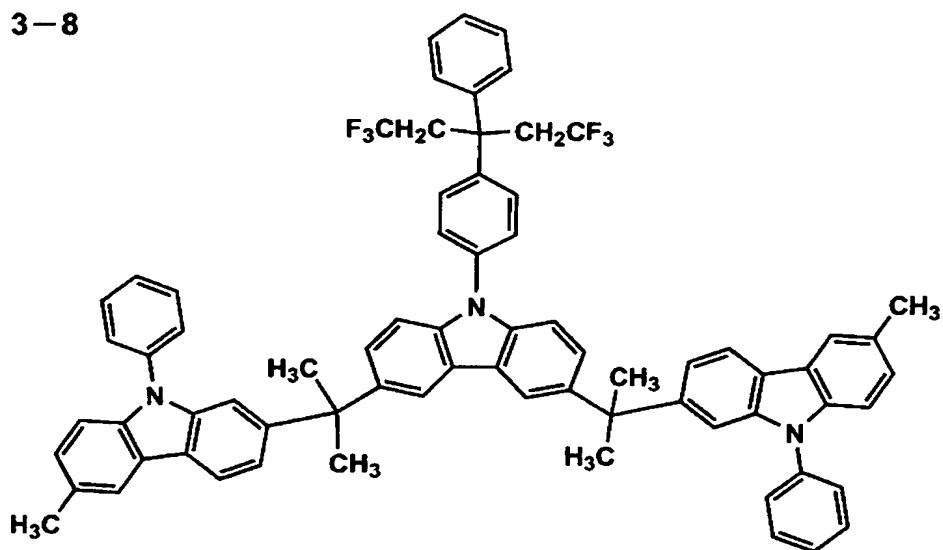
【0075】

【化 21】

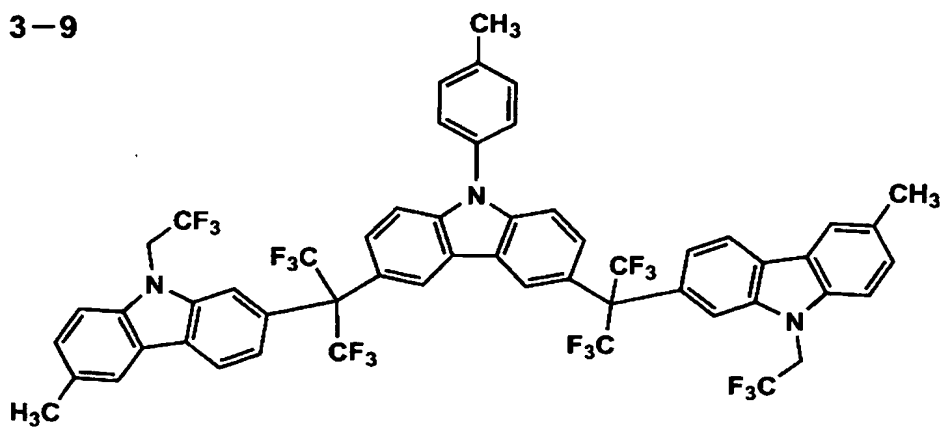
3-7



3-8



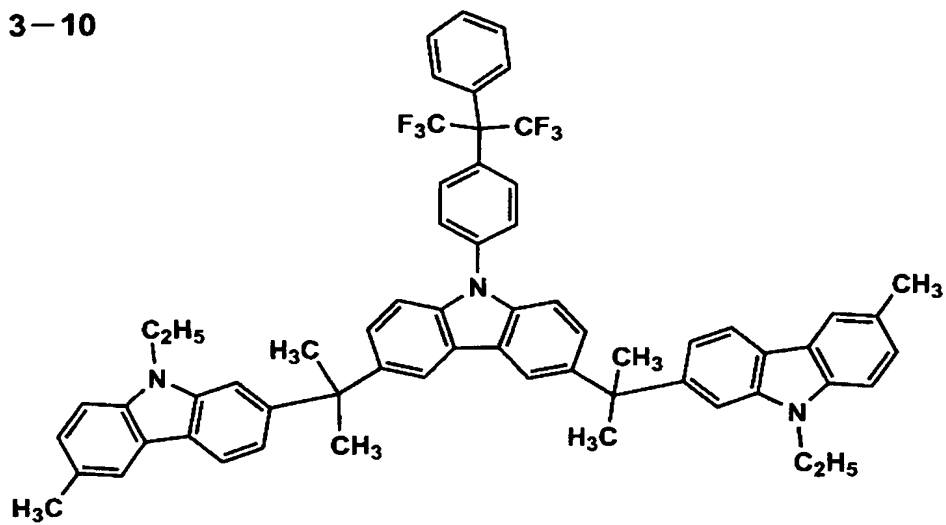
3-9



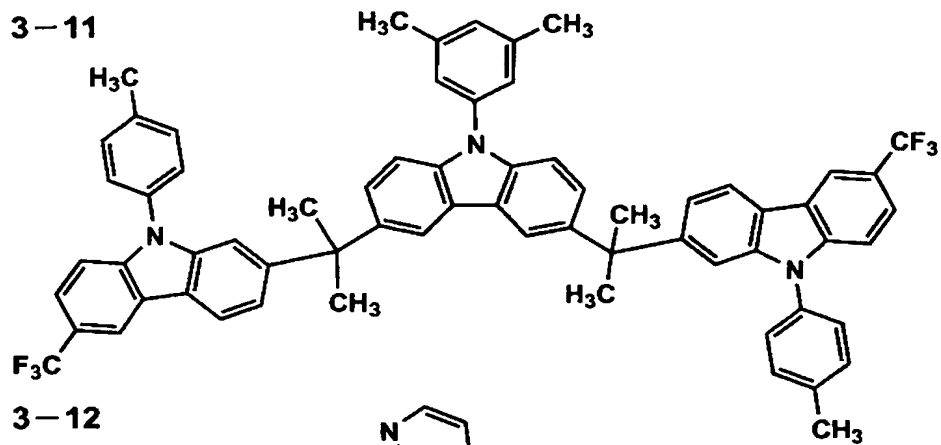
【0076】

【化 2 2】

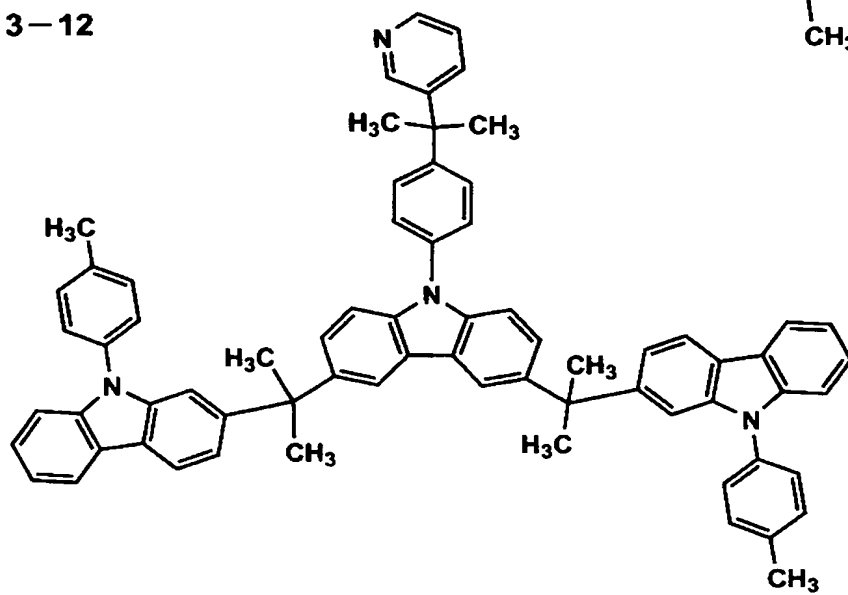
3-10



3-11



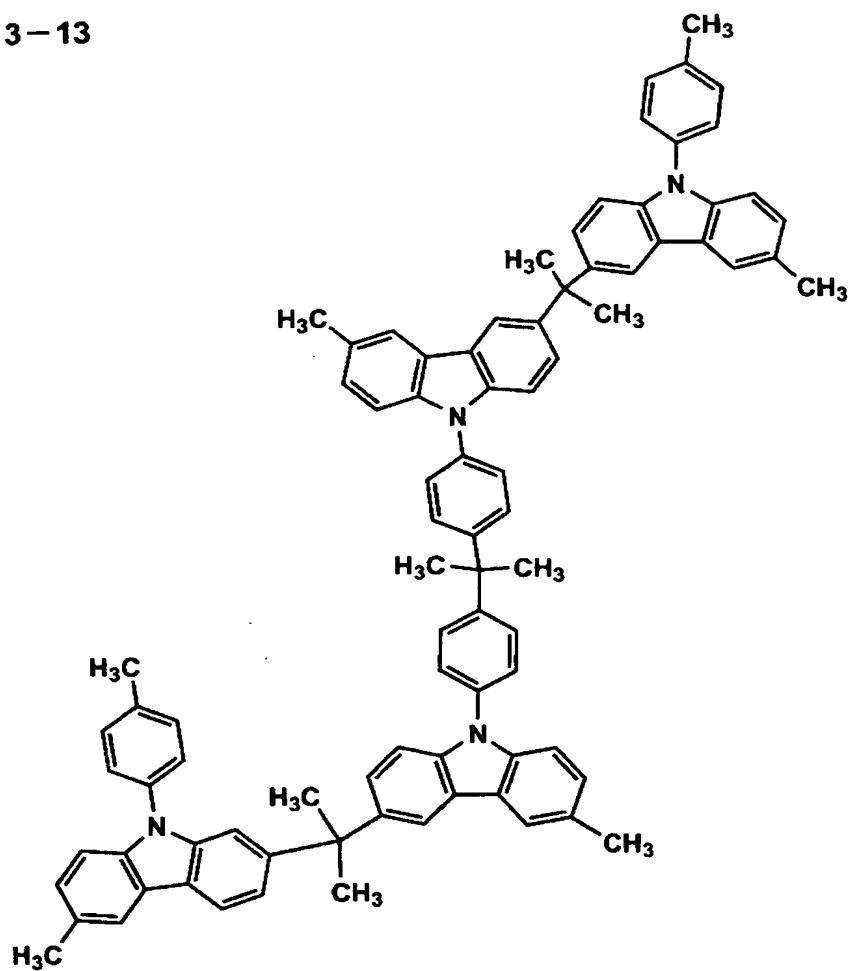
3-12



【0077】

【化 23】

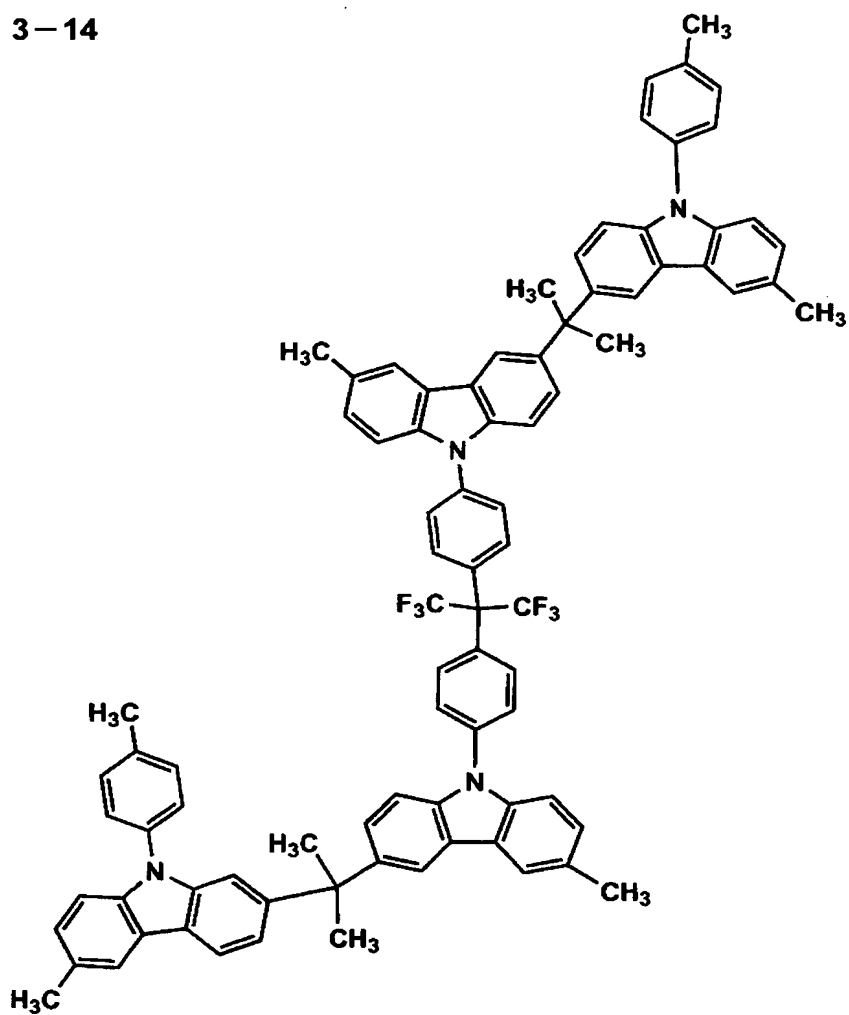
3-13



【0078】

【化 24】

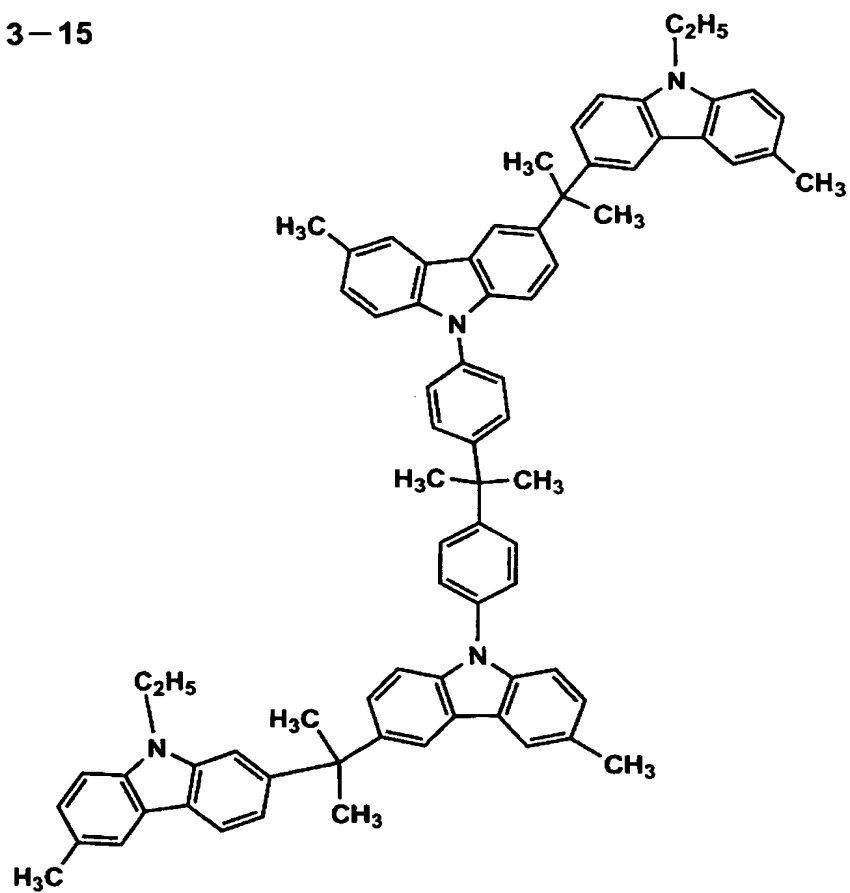
3-14



【0079】

【化 25】

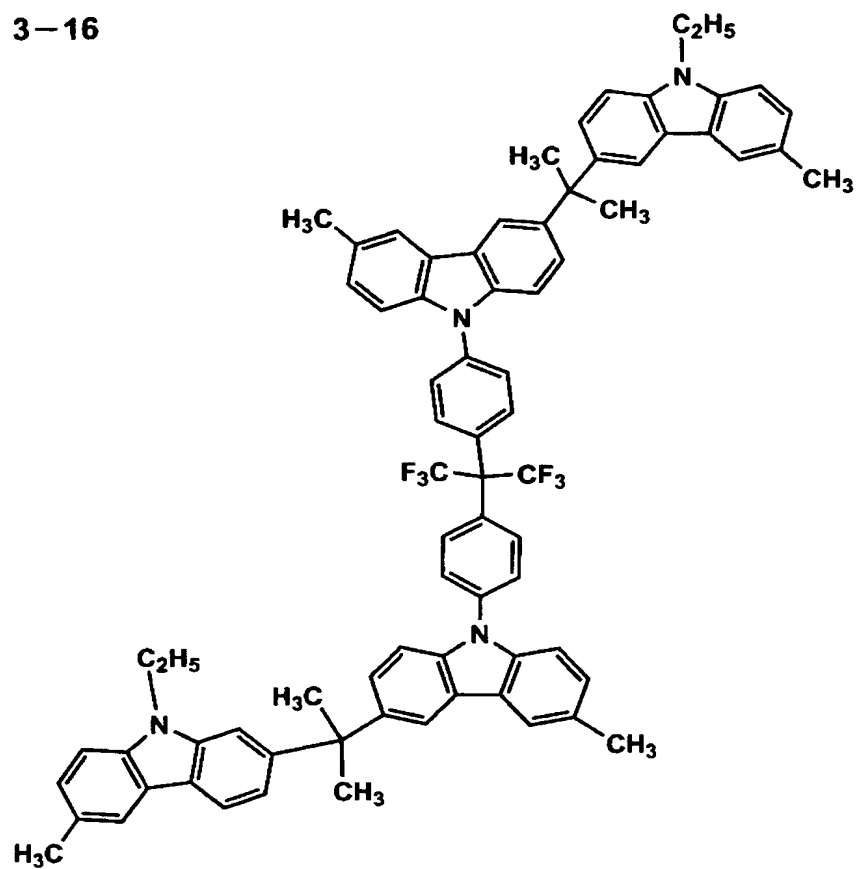
3-15



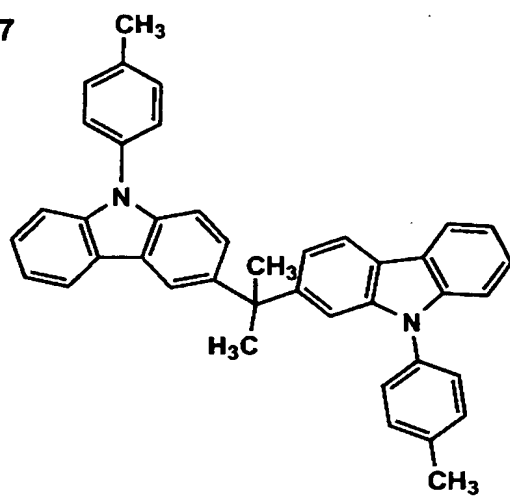
【0080】

【化 26】

3-16



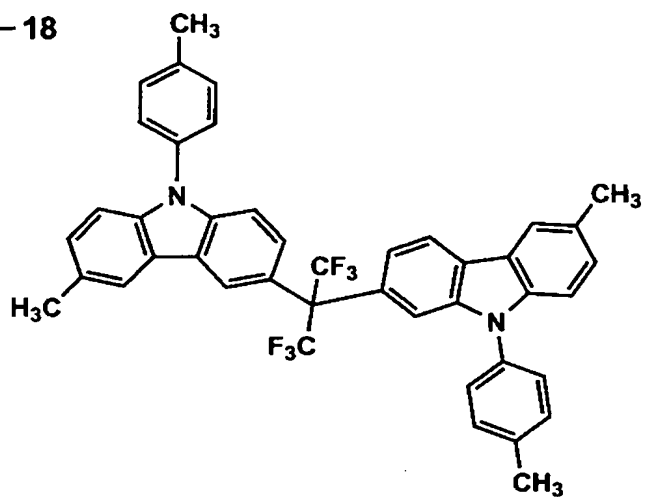
3-17



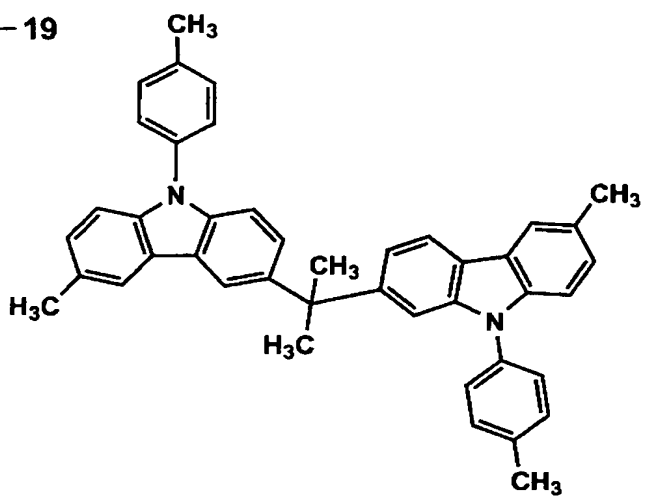
【0081】

【化 27】

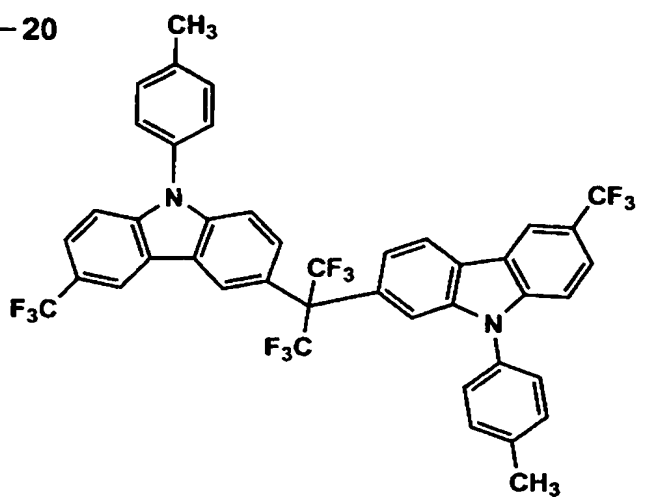
3-18



3-19



3-20



【0082】

一般式 (A) で表される本発明に係る化合物は *Tetrahedron Lett.*, 39 (1998), 2367-2370 ページ、日本国特許 3161360 号、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998), 2046-2067 ページ、*Tetrahedron Lett.*, 41 (2000), 481-484 ページ、*Synth. Commun.*, 11 (7) (1981), 513-519 ページ、および *Chem. Rev.*, 2002, 102, 1359-1469 ページ等に記載の合成反応等、当業に従事する技術者には周知の合成方法によって製造することができる。代表的な合成方法を以下に挙げる。

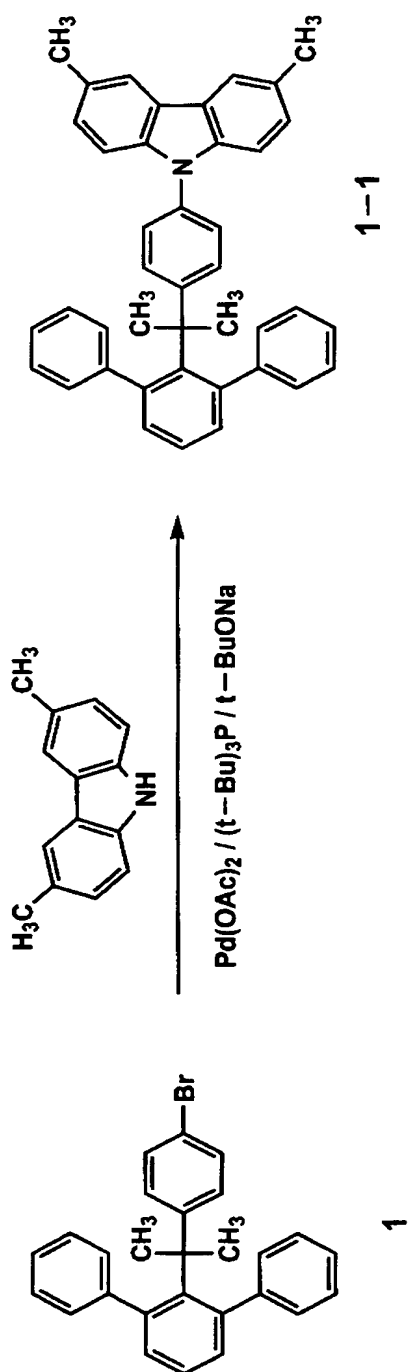
【0083】

例示化合物 1-1 の合成

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 25 mg とトリ (*tert*-ブチル) ホスフィン 0.15 ml を、70℃ で 30 分間攪拌した。この混合物にブロマイド 1 を 1.2 g、ジメチルカルバゾールを 0.6 g、ナトリウム *tert*-ブトキシド 0.7 g、キシレン 40 ml を加えて、還流温度にて 12 時間攪拌した。得られた反応混合物に水を加えて有機層を抽出し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、トルエンで再結晶して例示化合物 1-1 を 0.4 g 得た。(収率 26%)

【0084】

【化 28】



【0085】

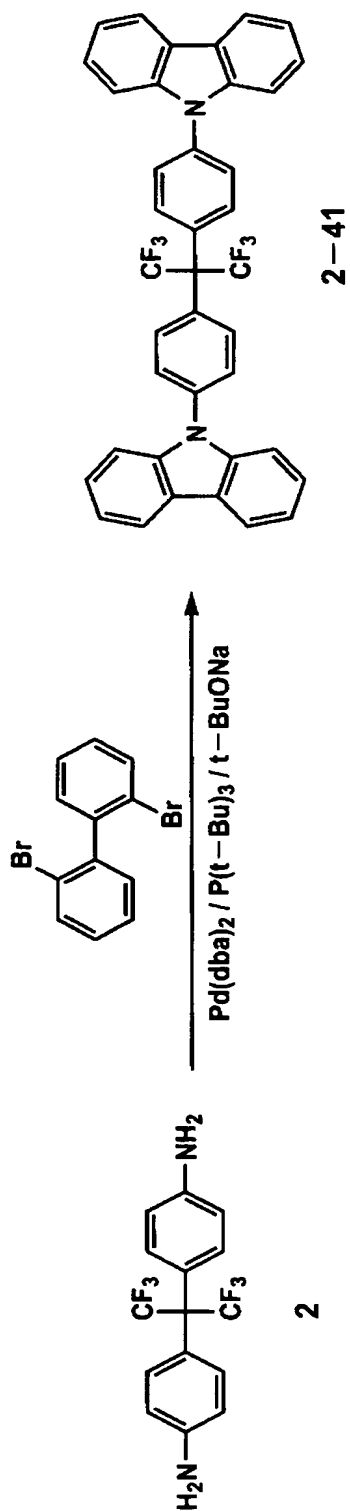
例示化合物 2-41 の合成

窒素雰囲気下、2.5 g のジアミン 2、5.0 g の 2,2'-ジブロモビフェ

ニル、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム 0.5 g、トリ（tert-ブチル）ホスフィン 0.9 ml、ナトリウム tert-ブトキシド 3.0 g をトルエン 60 ml 中にて還流温度で 6 時間攪拌した。トルエンと水を加えて有機層を抽出し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、トルエン-メタノール混合溶媒で再結晶して例示化合物 2-41 を 2.0 g 得た。（収率 40 %）

【 0 0 8 6 】

【化 29】



【0087】

《有機EL素子の構成層》

本発明の有機EL素子の構成層について説明する。

【0088】

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

- (i) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- (ii) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- (iii) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (iv) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極
- (v) 陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極
- (vi) 陽極／陽極バッファ層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファ層／陰極

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（100 μm以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10～1000 nm、好ましくは10～200 nmの範囲で選ばれる。

【0089】

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm～1000 nm、好ましくは50 nm～200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

【0090】

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、正孔輸送層、電子輸送層等について説明する。

【0091】

《注入層》：電子注入層、正孔注入層

注入層は必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間、および、陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0092】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁

）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファ層）と電子注入層（陰極バッファ層）とがある。

【0093】

陽極バッファ層（正孔注入層）は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0094】

陰極バッファ層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0095】

上記バッファ層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1nm～100nmの範囲が好ましい。

【0096】

阻止層は、上記のごとく、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

【0097】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0098】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0099】

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。

【0100】

この注入層は、上記材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法、転写法、印刷法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000nm程度である。この注入層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

【0101】

《発光層》

発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子および正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であっても良い。発光層は単一の組成をもつ層であってもよいし、同一または異なる組成をもつ複数の層からなる積層構造であってもよい。

【0102】

本発明において少なくとも一層の発光層は、一般式(A)で表される化合物の少なくとも1種と、少なくとも1種の、リン光0-0バンドが480nm以下のリン光発光性化合物を含んでなる。このように発光層が2種類以上の化合物を含んでなる場合、発光層を構成する主たる構成成分はホスト化合物あるいは単にホスト、加えられた化合物はドーパントと呼ばれ、リン光発光型の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、ホスト化合物からリン光性ドーパントへのエネルギー移動によりリン光性ドーパントが発光し、その結果としてリン光発光が取り出される。本発明においては一般式(A)で表される化合物がホスト化合物

、リン光発光性化合物がドーパントである構成が好ましい。リン光性ドーパントは1種のみを用いてもよいし、複数種類を用いてもよい。複数の発光層を積層して有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する場合、それぞれの層に含有されるリン光性ドーパントは同じであっても異なっても、単一種類であっても複数種類であってもよい。

【0103】

本発明における「リン光発光性化合物」とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、リン光量子収率が、25℃において0.001以上の化合物である。リン光量子収率は好ましくは0.01以上、さらに好ましくは0.1以上である。上記リン光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられるリン光発光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記リン光量子収率が達成されれば良い。

【0104】

本発明においては、一般式(A)とりん光0-0バンドが480nm以下のりん光性化合物が併用される。

【0105】

りん光0-0バンドが480nm以下のりん光性化合物として具体的には、室温(15から30度)で形成された励起三重項状態が安定である化合物で、該波長を満たすものであればいずれでも良い。ドーパントとしてこのようなりん光性化合物を発光層に用いることにより、内部量子効率の高い発光有機EL素子を実現できる。具体的には、Y. Wang et al., Appl. Phys. Lett., 第79巻、4号、449-451ページ(2001年)、C. Adachi et al., 第79巻、13号、2082-2084ページ(2001年)等に記載の化合物がある。好ましくは、イリジウム、オスミウム、ロジウム、白金等の中心金属と有機配位子を有する錯体が挙げられる。さらに好ましくは、イリジウム、または、ロジウム錯体である。

【0106】

配位子としては、りん光0-0バンドが480nm以下となるような分子設計

が必要である。具体的な手段としては、フッ素原子やトリフルオロメチル基等の電子吸引基を導入する方法、嵩高い置換基の導入によるねじれ構造を導入する方法、配位子の芳香環どうしの連結基としてアルキレン鎖を導入する方法等が考えられる。

【0107】

本発明におけるリン光の0-0バンドの測定方法について説明する。

まず、リン光スペクトルの測定方法について説明する。

【0108】

測定する発光ホスト化合物を、よく脱酸素されたエタノール／メタノール＝4／1（vol／vol）の混合溶媒に溶かし、リン光測定用セルに入れた後液体窒素温度77°Kで励起光を照射し、励起光照射後100msでの発光スペクトルを測定する。リン光は蛍光に比べ発光寿命が長いため、100ms後に残存する光はほぼリン光であると考えることができる。なお、リン光寿命が100msより短い化合物に対しては遅延時間を短くして測定しても構わないが、蛍光と区別できなくなるほど遅延時間を短くしてしまうとリン光と蛍光が分離できないので問題となるため、その分離が可能な遅延時間を選択する必要がある。

【0109】

また、上記溶剤系で溶解できない化合物については、その化合物を溶解しうる任意の溶剤を使用してもよい（実質上、上記測定法ではリン光波長の溶媒効果はごくわずかなので問題ない）。

【0110】

次に0-0バンドの求め方であるが、本発明においては、上記測定法で得られたリン光スペクトルチャートのなかで最も短波長側に現れる発光極大波長をもって0-0バンドと定義する。

【0111】

リン光スペクトルは通常強度が弱いことが多いため、拡大するとノイズとピークの判別が難しくなるケースがある。このような場合には励起光照射直後の発光スペクトル（便宜上これを定常光スペクトルと言う）を拡大し、励起光照射後100ms後の発光スペクトル（便宜上これをリン光スペクトルと言う）と重ねあ

わせリン光スペクトルに由来する定常光スペクトル部分からピーク波長を読みとることで決定することができる。また、リン光スペクトルをスムージング処理することでノイズとピークを分離しピーク波長を読みとることもできる。なお、スムージング処理としては、S a v i t z k y & G o l a y の平滑化法等を適用することができる。

【0 1 1 2】

この方法で測定したリン光 0 - 0 バンドは、例えば以下の例示化合物 D - 4、D - 5、D - 6 について測定した結果はそれぞれ 4 6 5 n m、4 6 5 n m、4 6 2 n m である。

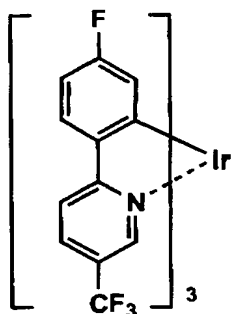
【0 1 1 3】

これら、りん光 0 - 0 バンドが 4 8 0 n m 以下のりん光性化合物を以下に例示するが、これらに限定されることはない。

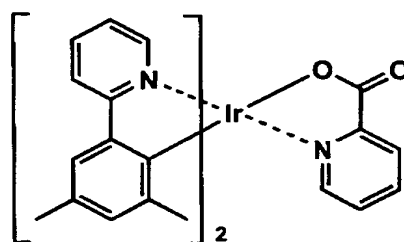
【0 1 1 4】

【化 30】

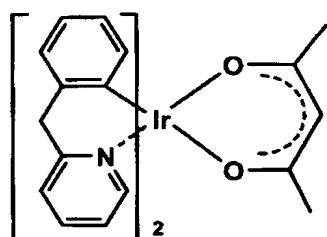
D-1



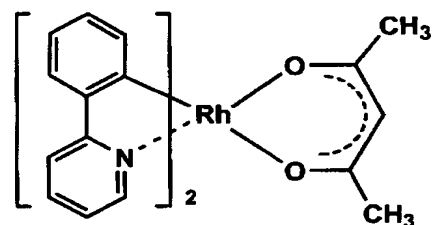
D-2



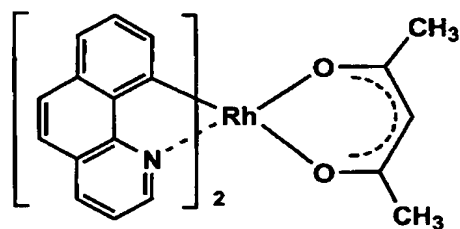
D-3



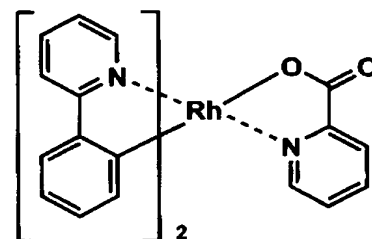
D-4



D-5



D-6



【0115】

本発明に係わる一般式 (A) で表される化合物を発光層のホスト化合物として用いて、りん光 0-0 バンドが 480 nm 以下のりん光性化合物をドーパントとして用いた場合が好ましい。りん光性化合物のホスト化合物に対するドーパ量は、0 質量%を超えて 30 質量%未満であり、好ましくは、0.1~20 質量%であり、さらに好ましくは 1~15 質量%未満である。

【0116】

本発明ではりん光 0-0 バンドが 480 nm 以下のりん光発光性化合物を用い

ることが必須だが、その他の公知のリン光性化合物を併用しても良い。具体的には以下の特許公報に記載されている化合物があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0117】

WO 00/70655、特開2002-280178、同2001-181616、同2002-280179、同2001-181617、同2002-280180、同2001-247859、同2002-299060、同2001-313178、同2002-302671、同2001-345183、同2002-324679、WO 02/15645、特開2002-332291、同2002-50484、同2002-332292、同2002-83684、特表2002-540572、特開2002-117978、同2002-338588、同2002-170684、同2002-352960、WO 01/93642、特開2002-50483、同2002-100476、同2002-173674、同2002-359082、同2002-175884、同2002-363552、同2002-184582、同2003-7469、特表2002-525808、特開2003-7471、特表2002-525833、特開2003-31366、同2002-226495、同2002-234894、同2002-235076、同2002-241751、同2001-319779、同2001-319780、同2002-62824、同2002-100474、同2002-203679、同2002-343572、同2002-203678等。

【0118】

発光層にはさらにリン光発光性化合物からなるドーパントの他に、蛍光性ドーパントが加えられていても良く、蛍光性ドーパントの代表例としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体、その他公知の蛍光性化合物等が挙げられる。

【0119】

本発明においては一般式 (A) の化合物を用いるが、公知のホスト化合物も併用することが出来、一般式 (A) の化合物を含有する発光層の他に発光層を設けて、公知のホスト化合物を用いてもよい。公知のホスト化合物としては、構造的には特に制限はないが、代表的にはカルバゾール誘導体、トリアリールアミン誘導体、芳香族ボラン誘導体、含窒素複素環化合物、チオフェン誘導体、フラン誘導体、オリゴアリーレン化合物等の基本骨格を有し、かつリン光 0-0 バンドが 450 nm 以下の化合物が好ましい化合物として挙げられる。

【0120】

また、これらのホスト化合物は低分子化合物でも、繰り返し単位を持つ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（蒸着重合性発光ホスト）でもいい。

【0121】

ホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高 T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。

【0122】

ホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。

【0123】

特開 2001-257076、同 2002-308855、同 2001-313179、同 2002-319491、同 2001-357977、同 2002-334786、同 2002-8860、同 2002-334787、同 2002-15871、同 2002-334788、同 2002-43056、同 2002-334789、同 2002-75645、同 2002-338579、同 2002-105445、同 2002-343568、同 2002-141173、同 2002-352957、同 2002-203683、同 2002-363227、同 2002-231453、同 2003-3165、同 2002-234888、同 2003-27048、同 2002-255934、特開 2002-260861、同 2002-280183、同 2002-299060、同 2002-302516、同 2002-305083、同 2002-30508

4、同 2002-308837 等。

【0124】

ドーパントはホスト化合物を含有する層全体に分散されていてもよいし、部分的に分散されていてもよい。

【0125】

発光層にはさらに他の化合物が加えられていてもよく、加えられる化合物は一般式 (A) で表される化合物であっても、その他の蛍光またはリン光を発する有機化合物または錯体であってもよいし、さらに別の機能を有する化合物であってもよい。また発光層には p-ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料が加えられていても良く、前記ドーパントを高分子鎖に導入した、または前記ドーパントを高分子の主鎖とした高分子材料を使用してもよい。

【0126】

発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法、転写法、印刷法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚に格別の制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μ m の範囲で選ばれる。また、この発光層は、特開昭 57-51781 号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することもできる。このようにして形成された発光層の膜厚については、特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は 5 nm ~ 5 μ m の範囲である。

【0127】

薄型であること、および樹脂基板上に形成することが可能であるという有機 EL 素子の長をを活かして、これをパネル状その他の形状の照明装置に利用する場合を考慮すると、白色発光素子を構成することは実用的に有用である。現在のところ単一の発光材料で白色発光を示すものがないため、複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得ている。複数の発光色の組み合わせとしては 3 原色（青色、緑色、赤色）の 3 つの発光極大波長を含有させたものでもよいし、青色と黄色、青緑と橙色等の補色の関係を利用した 2 つの

発光極大波長を含有したものでも良い。これらの混色した発光は先に述べたとおり、ドーパントを用いることによって行うことができ、これは同一の発光層に含まれるドーパントの種類と量を変化させることによって行うことができるし、複数の層を積層して発光層を構成した場合には、それぞれの層に含まれるドーパントの種類と量を変化させ、それぞれの層を異なる色調に発光させることによって外部に取出される発光の色調を制御することもできる。

【0128】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【0129】

正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0130】

正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

【0131】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0132】

芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノフェニル; N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (TPD); 2, 2 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) プロパン; 1, 1 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) シクロヘキサン; N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル; 1, 1 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス (4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル) フェニルメタン; ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) フェニルメタン; N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (4 - メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル; N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4' - ビス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル; N, N, N - トリ (p - トリル) アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジ - p - トリルアミノ) スチリル] スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル) ベンゼン; 3 - メトキシ - 4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベン; N - フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第 5, 061, 569 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (NPD)、特開平 4 - 308688 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4, 4', 4'' - トリス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミン (MTDATA) 等が挙げられる。

【0133】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0134】

また、p 型 - Si, p 型 - SiC 等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0135】

また、本発明においては正孔輸送層の正孔輸送材料は415nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、正孔輸送材料は、正孔輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_gである化合物が好ましい。

【0136】

この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法、転写法、印刷法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000nm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

【0137】

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【0138】

従来、単層の電子輸送層、および複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては、下記の材料が知られている。

【0139】

さらに、電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0140】

この電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチ

アジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

【0141】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0142】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）など、およびこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、ジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0143】

電子輸送層に用いられる好ましい化合物は、415nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、電子輸送層に用いられる化合物は、電子輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_gである化合物が好ましい。

【0144】

この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法、転写法、印刷法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5～5000nm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

【0145】

《基体（基板、基材、支持体等ともいう）》

本発明の有機EL素子に係る基体としては、ガラス、石英、プラスチック等を挙げることができる。特に好ましい基体は有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。基体側から光り取り出しする場合は、基体は透明ないし半透明である。

【0146】

樹脂フィルムとしては、特に限定はなく、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン類、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類、アートン（商品名J S R（株）製）或いはアペル（商品名三井化学（株）製）といったノルボルネン系（またはシクロオレフィン系）樹脂、有機無機ハイブリッド樹脂等をあげることが出来る。有機無機ハイブリッド樹脂としては、有機樹脂とゾルゲル反応によって得られる無機高分子（例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等）を組み合わせ得られるものが挙げられる。

【0147】

樹脂フィルムの表面には無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。被膜の具体例としてはゾルゲル法により形成されたシリカ層、ポリマーの塗布等により形成された有機層（たとえば重合性基を有する有機材料膜に紫外線照射や加熱等の手段で後処理を施した膜を含む）、DLC膜、金属酸化物膜または金属窒化物膜などが挙げられる。金属酸化物膜、金属窒化物膜を構成する金属酸化物、金属窒化物としては、酸化珪素、酸化

チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、窒化珪素などの金属窒化物、酸窒化珪素、酸窒化チタンなどの金属酸窒化物が挙げられる。

【0148】

前記、表面に無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成された樹脂フィルムの水蒸気透過率は、 $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下の高バリア性フィルムであることが好ましい。

【0149】

本発明に係る有機EL素子の発光の、室温における外部取り出し効率は1%以上であることが好ましく、より好ましくは2%以上である。ここに、外部取り出し量子効率(%) = 有機EL素子外部に発光した光子数 / 有機EL素子に流した電子数 $\times 100$ である。

【0150】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。

《有機EL素子の作製方法》

本発明に係る有機EL素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

【0151】

まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

【0152】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが

、一般にボート加熱温度 $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\text{Pa} \sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\text{nm} \sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0153】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\text{nm} \sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0154】

本発明の多色表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピコート法、インクジェット法、印刷法、転写法、ミスト法等で膜を形成できる。

【0155】

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においてはシャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。

【0156】

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0157】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は発光開始直後の輝度の低下が少なく、発光開始直後から比較的安定してゆっくりと劣化する特徴を備えているが、必要に応じてアニーリングを施してもさしつかえない。例えば該有機エレクトロルミネッセンス素子に含まれる他の材料がアニーリングによって大きな効果を得る場合や、フルカラー表示装置などにおいて、本発明とは構成の異なる有機エ

レクトロルミネッセンス素子とともに配置されて用いられるにあたり、該異なる構成の素子と劣化の速度を同じくするように調節したほうが、表示品質を損ねることが少ない場合があるためである。

【0158】

このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2~40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0159】

本発明の多色表示装置は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレイにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

【0160】

表示デバイス、ディスプレイとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもアクティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

【0161】

発光光源としては家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

【0162】

また、本発明に係る有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。

【0163】

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げ

られるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

【0164】

《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用しても良い。

【0165】

動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【0166】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

【0167】

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

【0168】

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

【0169】

制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

【0170】

図2は、表示部Aの模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5およびデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

【0171】

図においては、画素3の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。

【0172】

配線部の走査線5および複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示せず）。

【0173】

画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0174】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図3は、画素の模式図である。

【0175】

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【0176】

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

【0177】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ 13 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 12 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 12 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 EL 素子 10 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 10 に電流が供給される。

【0178】

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフしてもコンデンサ 13 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 12 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 10 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 12 が駆動して有機 EL 素子 10 が発光する。

【0179】

すなわち、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機 EL 素子 10 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 11 と駆動トランジスタ 12 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【0180】

ここで、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

【0181】

また、コンデンサ 13 の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【0182】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 EL 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【0183】

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

【0184】

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

【0185】

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【0186】**【実施例】**

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0187】**実施例1****《有機EL素子の作製》**

有機EL素子を以下のように作製した。

【0188】

陽極としてガラス上にITOを150nm製膜した基板（NHテクノグラス社製：NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をisopropylアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0189】

この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル製抵抗加熱ボートに、 α -NPD、CBP、Ir-12、BCP、Alq₃をそれぞれ入れ、真空蒸着装置（第1真空槽）に取付けた。

【0190】

さらにタンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加

熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

【0191】

まず、第1真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、 α -NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \text{ nm} \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で透明支持基板に膜厚 25 nm の厚さになるように蒸着し、正孔注入／輸送層を設けた。

【0192】

さらに、CBPの入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストであるCBPと発光ドーパントであるIr-12の蒸着速度が $100:7$ になるように調節し膜厚 30 nm の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

【0193】

ついで、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で厚さ 10 nm の電子輸送層を設けた。更に、Alq₃の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 40 nm の電子注入層を設けた。

【0194】

次に、前記の如く電子注入層まで製膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモートコントロールして設置した。

【0195】

第2真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度 $0.01 \sim 0.02 \text{ nm/秒}$ で膜厚 0.5 nm の陰極バッファ層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度 $1 \sim 2 \text{ nm/秒}$ で膜厚 150 nm の陰極をつけた。

【0196】

さらにこの有機EL素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス（純度 99.999% 以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス）へ移し、図5に示したような封止構造にして、有機EL素子OLED1-1

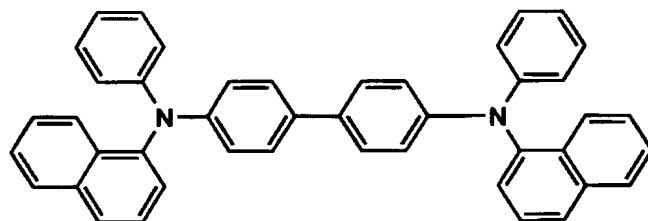
を作製した。なお、捕水剤である酸化バリウム 25 は、アルドリッチ社製の高純度酸化バリウム粉末を、粘着剤付きのフッ素樹脂系半透過膜（マイクロテックス S-NTF8031Q 日東電工製）でガラス製封止缶 24 に貼り付けたものを予め準備して使用した。封止缶と有機 EL 素子の接着には紫外線硬化型の接着剤 27 を用い、紫外線ランプを照射することで両者を接着し封止した封止構造を有する素子を作製した。図において 21 は透明電極を設けたガラス基板、22 が前記正孔注入／輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層等からなる有機 EL 層、23 は陰極を示す。

【0197】

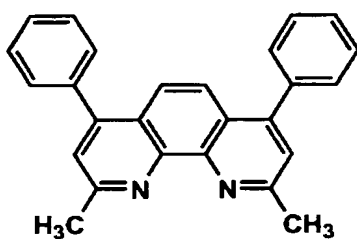
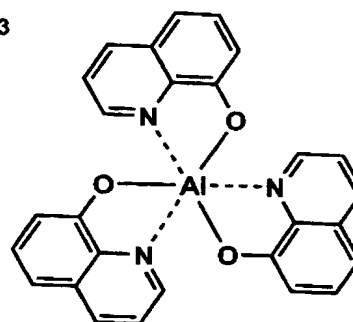
上記で使用した化合物の構造を以下に示す。

【0198】

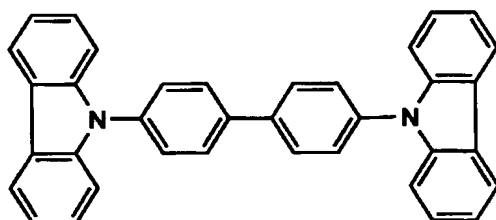
【化 31】

 α -NPD

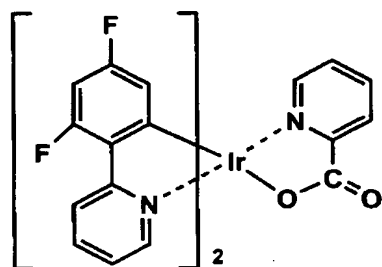
BCP

Alq₃

CBP



Ir-12



【0199】

《有機EL素子OLED1-2～1-17の作製》

有機EL素子OLED1-1における発光ホストであるCBPおよび発光ドー

パントである Ir-12 を表 1 に示す化合物に置き換えた以外はすべて同様にして、有機 EL 素子 OLED1-2 ~ OLED1-17 を作製した。

【0200】

有機 EL 素子 OLED1-1 の温度 23℃、窒素雰囲気下で 10 V 直流電圧を印加した時の点灯開始直後の発光輝度 (cd/m^2) および発光効率 (lm/W) を測定した。発光輝度については、CS-1000 (ミノルタ製) を用いて測定した。

【0201】

また、発光効率については、外部取り出し量子効率 (η) を測定した。

外部取り出し量子効率 (%) = 有機 EL 素子外部に発光した光子数 / 有機 EL 素子に流した電子数 $\times 100$

であり、外部取り出し量子効率の測定法は、分光放射輝度計 CS-1000 により測定した発光スペクトルを各波長の光子のエネルギーから 380 ~ 780 nm の光子数を求め、さらにランバーシアン仮定に基づき発光面から発光した光子数を求めた。また、電流量から電子数を求めた。

【0202】

耐久性については 10 mA / cm^2 の一定電流で駆動したときに、輝度が発光開始直後の輝度 (初期輝度) の半分に低下するのに要した時間を測定し、これを半減寿命時間 ($\tau_{0.5}$) として耐久性の指標とした。

【0203】

さらに発光初期における輝度低下 (初期劣化) については、輝度が初期輝度の 90% に低下するのに要した時間を測定し、これを 10% 減衰時間 ($\tau_{0.9}$) として素子の初期における劣化の指標に用いた。

【0204】

同様の測定を OLED1-2 ~ OLED1-17 に対しても行い、その結果を OLED1-1 を 100 とした相対値として、表 1 に示した。

【0205】

【表 1】

OLED	ホスト	ドーパント	発光輝度	発光効率	耐久性	初期劣化	備考
1-1	CBP	Ir-12	100	100	100	100	比較例
1-2	1-1	Ir-12	105	104	139	451	比較例
1-3	1-1	D-1	111	114	147	600	本発明
1-4	1-1	D-3	136	129	163	564	本発明
1-5	1-6	D-1	135	132	187	542	本発明
1-6	1-19	Ir-12	97	96	129	310	比較例
1-7	1-19	D-1	105	105	144	710	本発明
1-8	2-27	Ir-12	95	91	121	391	比較例
1-9	2-27	D-1	129	132	146	665	本発明
1-10	2-32	D-1	124	127	136	605	本発明
1-11	2-41	Ir-12	116	110	136	362	比較例
1-12	2-41	D-3	161	162	153	597	本発明
1-13	3-1	Ir-12	102	102	118	251	比較例
1-14	3-1	D-1	109	114	121	367	本発明
1-15	3-10	D-1	111	114	136	409	本発明
1-16	3-14	D-1	130	137	131	510	本発明
1-17	CBP	D-1	112	110	113	166	比較例

【0206】

表 1 から明らかなように、本発明に係る有機 EL 素子は高い発光輝度と優れた量子効率、高い耐久性を備えるのみならず、発光初期における輝度低下の速度が小さく、初期における急激な素子の劣化について大きく改善されている。

【0207】

実施例 2

《白色発光素子および白色照明装置の作製》

実施例 1 の透明電極基板の電極を 20 mm×20 mm にパターンニングし、その上に実施例 1 と同様に正孔注入／輸送層として α -NPD を 25 nm の厚さで製膜し、さらに、CBP の入った前記加熱ボートと Ir-6 の入ったボートおよび Ir-12 の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストである CBP と発光ドーパントである Ir-6 および Ir-12 の蒸着速度が 100 : 1 : 4 になるように調節し膜厚 30 nm の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

【0208】

ついで、BCPを10nm製膜して電子輸送層を設けた。更に、Alq₃を40nmで製膜し電子注入層を設けた。

【0209】

次に、実施例1と同様に、電子注入層の上にステンレス鋼製の透明電極とほぼ同じ形状の正方形穴あきマスクを設置し、陰極バッファ層としてフッ化リチウム0.5nm及び陰極としてアルミニウム150nmを蒸着製膜した。

【0210】

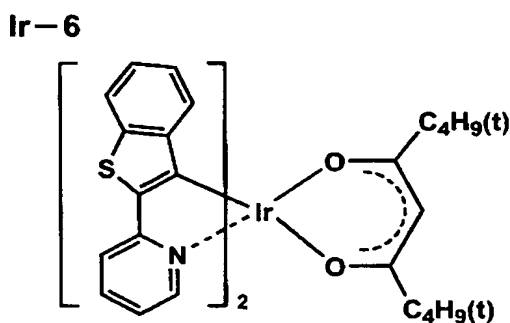
この素子を実施例1と同様な方法および同様な構造の封止缶を具備させ平面ランプである有機EL素子OLED2-1を作製した。

【0211】

この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用できることがわかった。図6(a)に作製した平面ランプの平面図を図6(b)に側面図を示す。

【0212】

【化32】



【0213】

有機EL素子OLED2-1におけるホストCBPおよび発光ドーパントであるIr-12を表2に示す化合物に置き換えた以外はすべて同様にして、有機EL素子OLED2-2～OLED2-17を作製した。これらの有機EL素子もOLED2-1と同様に、ほぼ白色に発光した。これらの有機EL素子についても実施例1と同様の方法で発光輝度、発光効率、耐久性、初期劣化の評価を行っ

た。その結果をOLED 2-1を100とした相対値として、表2に示した。

【0214】

【表2】

OLED	ホスト	ドーパント	発光輝度	発光効率	耐久性	初期劣化	備考
2-1	CBP	Ir-12	100	100	100	100	比較例
2-2	1-1	Ir-12	103	100	118	353	比較例
2-3	1-1	D-1	108	115	135	429	本発明
2-4	1-1	D-3	135	134	125	465	本発明
2-5	1-6	D-1	107	103	127	448	本発明
2-6	1-19	Ir-12	116	115	119	363	比較例
2-7	1-19	D-1	153	151	136	455	本発明
2-8	2-27	Ir-12	103	98	125	300	比較例
2-9	2-27	D-1	131	128	139	399	本発明
2-10	2-32	D-1	125	121	134	445	本発明
2-11	2-41	Ir-12	112	112	141	320	比較例
2-12	2-41	D-3	126	132	147	445	本発明
2-13	3-1	Ir-12	103	106	116	342	比較例
2-14	3-1	D-1	120	114	137	501	本発明
2-15	3-10	D-1	117	117	127	438	本発明
2-16	3-14	D-1	113	116	120	383	本発明
2-17	CBP	D-1	103	99	109	144	比較例

【0215】

表2の結果から明らかなように、本発明に係る白色発光有機EL素子は、高い発光輝度と優れた量子効率、高い耐久性を備えるのみならず、素子の初期劣化について顕著な改善効果がみられる。

【0216】

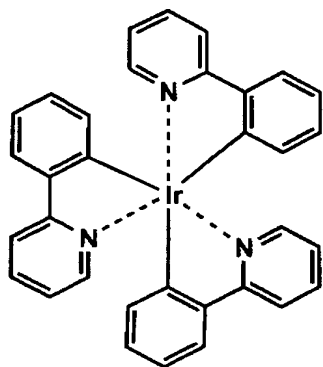
実施例3

実施例1と同様の方法でリン光ドーパントとしてそれぞれIr-6、Ir-1、本発明のD-3を用いて作製した赤色、緑色、青色発光有機EL素子をそれぞれ同一基板上に並置して、図1に示すアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。

【0217】

【化 3 3】

Ir-1



【0218】

図2には作製したフルカラー表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち同一基板上に、複数の走査線5およびデータ線6を含む配線部と、並置した複数の画素3（発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等）とを有し、配線部の走査線5および複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示せず）。前記複数画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0219】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度が高く耐久性が良好で、なおかつ初期における表示品質の劣化が少ない、鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

【0220】

【発明の効果】

発光輝度が高くすぐれた発光効率と耐久性、とくに初期における劣化が少ない

有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

有機 E L 素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図 2】

表示部の模式図である。

【図 3】

画素を構成する駆動回路の等価回路図である。

【図 4】

パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

【図 5】

封止構造を有する有機 E L 装置の模式図である。

【図 6】

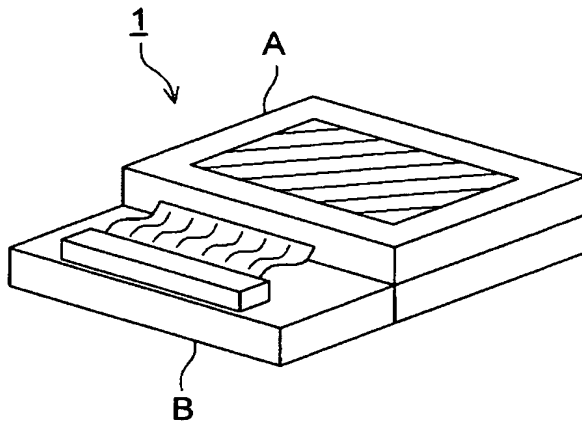
平面ランプの平面図および側面図である。

【符号の説明】

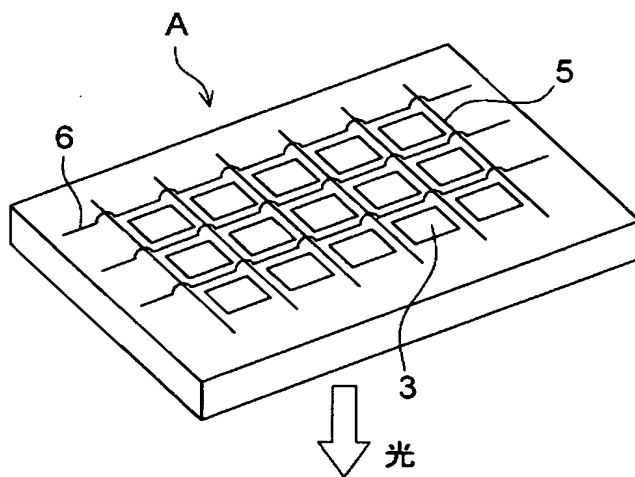
- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機 E L 素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部

【書類名】 図面

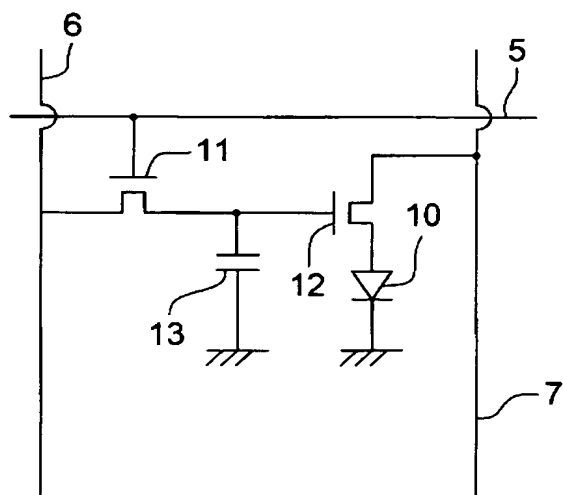
【図 1】



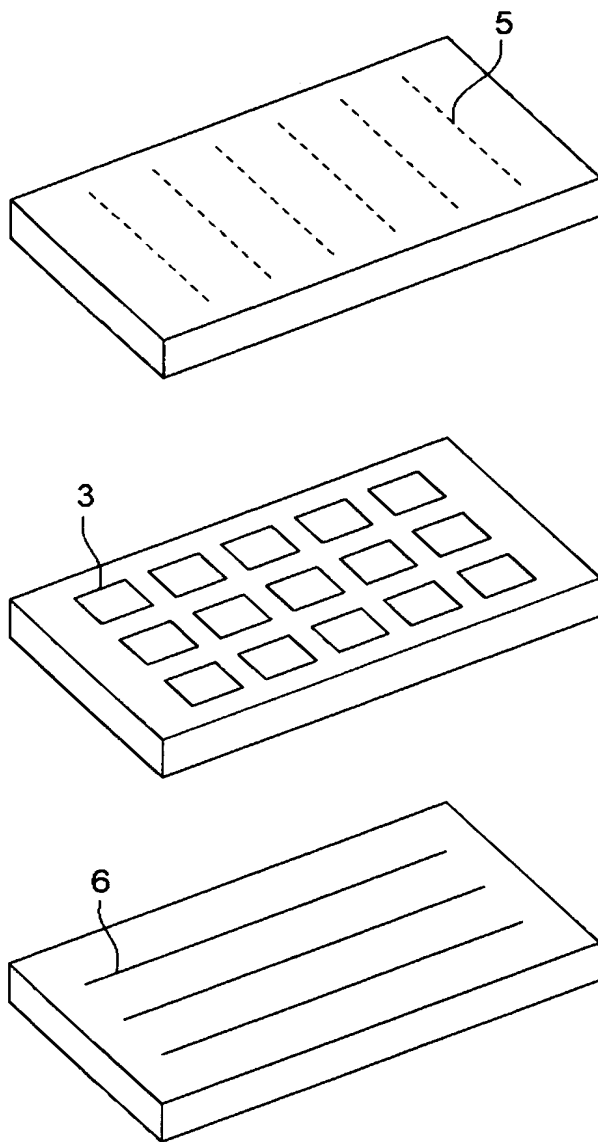
【図 2】



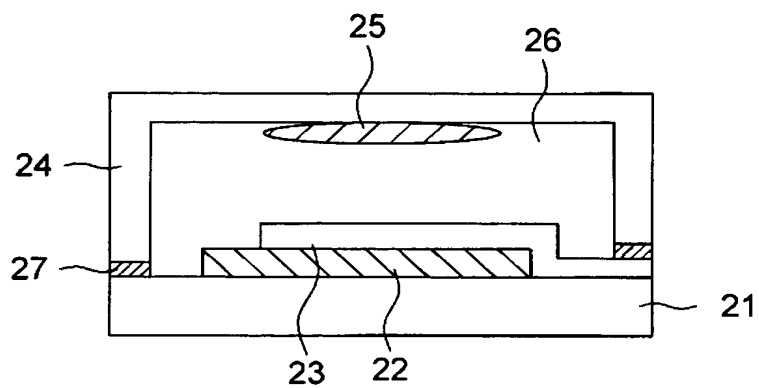
【図 3】



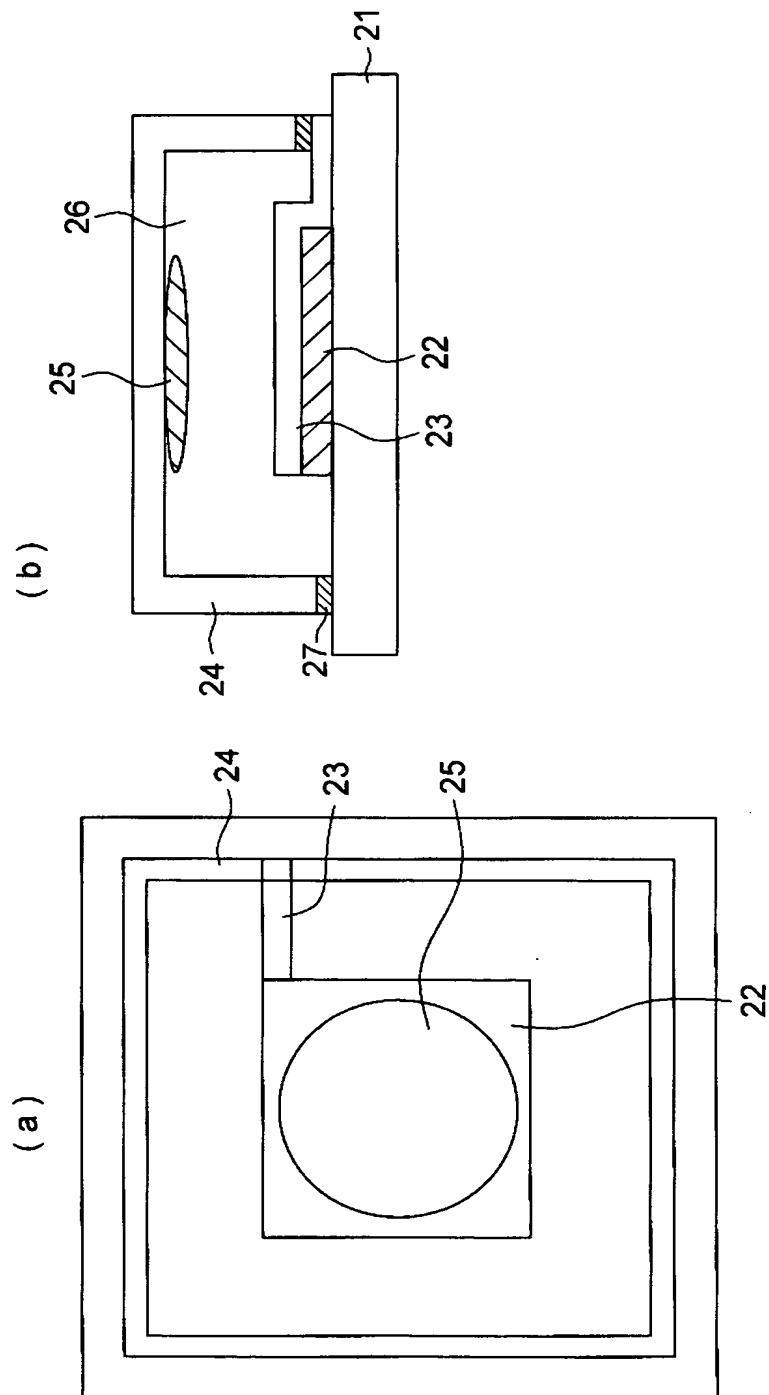
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

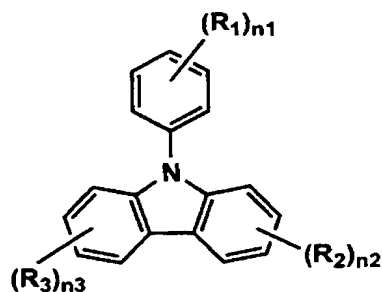
【要約】

【課題】 高い発光輝度および優れた量子効率、さらには高い耐久性を有し、とくに発光初期における輝度低下の小さい有機エレクトロルミネッセンス素子、およびそれを具備してなる表示装置もしくは照明装置を提供することである。

【解決手段】 下記一般式 (A) で表される化合物およびリン光発光性化合物を同じ層に含み、該リン光発光性化合物のリン光の 0-0 バンドが 480 nm 以下であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】

一般式(A)



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ、置換、未置換のアルキル基、置換、未置換のシクロアルキル基を表す。 n_1 は0～5の整数を表し、 n_2 および n_3 は0～4の整数を表す。〕

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 4 0 7 5
受付番号	5 0 3 0 0 4 8 6 8 1 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月26日

次頁無

特願 2003-084075

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社